

THESIS / THÈSE

DOCTEUR EN SCIENCES

Modifications de surfaces de Phynox

vers une meilleure hydrophilicité et résistance à la corrosion dans une perspective d'applications biomédicales

Barthélémy, Bastien

Award date:
2015

Awarding institution:
Université de Namur

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal ?

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.



UNIVERSITÉ DE NAMUR

FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE CHIMIE

**Modifications de surfaces de Phynox : vers une meilleure hydrophilicité et
résistance à la corrosion dans une perspective d'applications biomédicales**

Thèse présentée par
Barthélémy Bastien
pour l'obtention du grade
de Docteur en Sciences

Composition du Jury :

Prof. Joseph Delhalle ; Université de Namur (Président du Jury)
Prof. Zineb Mekhalif ; Université de Namur (Promoteur, Secrétaire)
Prof. Catherine Michaux ; Université de Namur
Prof. Laetitia Mespouille ; Université de Mons
Prof. Mohamed Mehdi Chehimi ; Université Paris-Est

13 mars 2015

Université de Namur
Faculté des Sciences
Rue de Bruxelles, 61 , B-5000 Namur, Belgique

**Modifications de surfaces de Phynox : vers une meilleure hydrophilicité
et résistance à la corrosion dans une perspective d'applications
biomédicales**

Par *Bastien Barthélémy*

Cette thèse porte sur la modification de surface de Phynox ; un alliage à base de Co et de Cr. Celui-ci, de par ses nombreuses propriétés (amagnétique, résistant à la corrosion et biocompatible), est un matériau couramment utilisé dans le domaine biomédical (endoprothèses (stents), aiguilles, orthodontie, ...).

Le but de cette thèse est de maximiser le caractère hydrophile de la surface du Phynox en vue d'en améliorer le caractère anti-thrombogène, tout en augmentant également sa résistance à la corrosion.

Pour atteindre ces objectifs, le développement de couches hydrophiles par différentes techniques sera étudié : la polymérisation radicalaire par transferts d'atomes amorcée en surface (SI-ATRP), le développement de couches de polyélectrolytes (LbL) et l'électrogreffage de sels de diazonium.

Différentes techniques de caractérisations seront utilisées en vue d'évaluer la qualité des différents revêtements hydrophiles développés : la spectroscopie des photo-électrons induits par rayons X (XPS), la mesure des angles de contact, l'ellipsométrie, la voltampérométrie cyclique (CV), les courbes de polarisation (LSV) et la spectroscopie infrarouge par réflexion totale atténuée (ATR). La résonance magnétique nucléaire (RMN) ainsi que la chromatographie sur couche mince (CCM) seront utilisées pour vérifier l'efficacité des différentes synthèses organiques réalisées dans ce travail.

Au final, l'ensemble de cette recherche aura permis de développer des couches hydrophiles tout en améliorant la résistance à la corrosion d'un substrat de Phynox.

Promoteurs : Prof. Zineb Mekhalif, Prof. Joseph Delhalle

University of Namur
Faculty of Sciences
Rue de Bruxelles, 61 , B-5000 Namur, Belgium

Phynox surfaces modifications : towards a better hydrophilicity and corrosion resistance in the frame of biomedical applications

By Bastien Barthélémy

This thesis focuses on surface modification of Phynox substrate; a Co and Cr based alloy. Phynox, by its numerous properties (amagnetic, resistant to corrosion, biocompatible), is a commonly used material in the biomedical applications (stents, needles, orthodontics, ...).

The aim of this thesis is to maximize the hydrophilicity of Phynox surfaces in order to improve its anti-thrombogenic character while also increasing its corrosion resistance.

To achieve these objectives, the development of hydrophilic layers using different techniques will be studied : the surface-initiated atom transfer radical polymerization (SI-ATRP), the development of polyelectrolytes layers (LbL) and the electrografting of diazonium salts.

Different characterization techniques will be used to assess the quality of the various developed hydrophilic coatings : X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), the measurement of water static contact angle, ellipsometry, cyclic voltammetry (CV), linear sweep voltammetry (LSV) and attenuated total reflection infrared spectroscopy (ATR). Nuclear magnetic resonance (RMN) and thin-layer chromatography (CCM) will be used to check the efficiency of various organic synthesis carried out in this work.

Finally, all of this research has enabled the development hydrophilic layers, while improving corrosion resistance of a Phynox substrate.

Promotors : Prof. Zineb Mekhalif, Prof. Joseph Delhalle

Remerciements

Je ne voudrais pas aller plus loin dans la rédaction de ce manuscrit sans prendre un minimum de temps afin de remercier les personnes qui ont joué un rôle plus qu'important dans cette fabuleuse aventure qu'est d'être doctorant ...

Au terme de ces années de thèse, je voudrais exprimer en premier lieu mes remerciements les plus sincères aux Professeurs Zineb Mekhalif et Joseph Delhalle. Ils m'ont tout d'abord accueilli entant que mémorant au sein du laboratoire pour ensuite m'accorder leurs confiances pour la réalisation de cette thèse de doctorat. Malgré un début de thèse mouvementé, ils ont continués à croire en moi et à me pousser de l'avant. Un grand merci également aux Docteurs Catherine Combellas et Frédéric Kanoufi pour leur gentillesse et accueil lors de mes séjours parisiens.

Je tiens à remercier tous les membres du jury pour l'attention portée à ce travail. Leurs commentaires et remarques constructives auront permis à l'aboutissement de ce manuscrit.

Mes remerciements s'adressent également aux Docteurs Diane Bailleul et Isabelle Ravet. Merci à elles de m'avoir ouvert la porte à l'assistanat. Leurs qualités pédagogiques ainsi que leurs bonnes humeurs quotidiennes m'ont permis d'apprendre et de découvrir le métier d'assistant. J'avoue avoir éprouvé un plaisir certain à me retrouver de l'autre côté de la barrière. Je n'oublie pas également deux techniciennes qui ont toujours été présentes pour la préparation et l'encadrement des travaux pratiques : Sarah et Valérie !

Ces différentes années je les ai passées dans un laboratoire rempli de personnes de qualités. C'est à ce titre que je voudrais remercier tous les membres actuels en anciens du laboratoire de Chimie et Electrochimie des Surfaces (Tania, Junior, Simon W., Simon D., Simon M., Marie-Laure, Annelies, John, Toto, Alex, Greg, Jean-François, Zaza, ...) pour tous ces moments de rigolade, d'entraide, de camaraderie et d'écoute. En particulier je voudrais remercier deux personnes. Tout d'abord Amory Jacques, mon collègue de travaux pratiques, avec qui j'ai passé de nombreuses heures à préparer et donner ces travaux pratiques aux étudiants (on peut dire qu'ils nous auront bien fait rire). Je ne voudrais pas oublier le Docteur Sébastien Devillers pour toutes les conversations enrichissantes et constructives (à notre manière) concernant cette thèse.

Merci à mes amis les plus proches, Jérémy (Mych), Pauline, Nicolas et Jean. Jérémy, merci pour l'intérêt que tu as montré envers mes travaux de recherches.

Même si je suis certain que tu n'as pas toujours compris nos discussions (plus que nombreuses) autours d'un verre (enfin plus qu'un pour être honnête) à propos de mon sujet de thèse, tu as réussi avec brio à me donner l'illusion que tu comprenais l'intérêt de ce que je faisais. Pauline, merci à toi, de m'avoir écouté et réconforté dans ce long chemin. Tu as su être là au bon moment ! Nico, je crois que nos nombreuses sorties et verres en terrasse ont été un élément important pour me changer les idées et me détendre. Jean, nous avons commencés nos études ensemble. Ces années nous ont permis de vivre de belles histoires, que ce soit en soirée ou en labo, j'ai toujours pu compter sur toi ... Tu as été un binôme formidable et j'ai eu la chance de te retrouver comme collègue tout aussi formidable. Je vous connais depuis moins longtemps mais Martin et Adriana, je suis content de vous compter parmi mes amis. Nos réveillons et soirées d'anniversaires passées ensembles ont toujours été mémorables. Et comment ne pourrais-je pas penser également à Damien (Daminouminette) toujours partant pour aller s'en jeter une dans un café !

Avant la thèse il y a eu les années d'étude, 5 ans qui sont passés trop vite ma foi ... Au cours de ces années de belles amitiés se sont créées et je pense tout particulièrement à Bene (j'ai encore ton dessin de super patate), Romy (mon super mannequin), Nath (un de mes meilleurs souvenirs avec toi restera notre soirée au festival de la bière spéciale), Dourou et Fred (Dourou, ta folie en a étonné plus d'un ; Fred, mon p'tit Fred, divin inventeur de la boisson du même nom) merci pour le fabuleux cadeau que vous me faites, je suis impatient de voir la petite pointer le bout de son nez.

Si j'en suis là aujourd'hui à étudier et faire de la recherche dans cette drôle et intrigante science qu'est la chimie, c'est aussi grâce à Madame Louterman. Sa passion pour me transmettre l'importance de la chimie lors de mes cours de secondaire a été un facteur clé dans le choix de mes études universitaires. J'ai eu également la chance de faire la connaissance de Madame Demarbaix lors de mes études secondaires. Merci à toi pour les bons petits repas chez toi et d'avoir noué cette belle relation.

Je terminerai ces quelques lignes en remerciant les personnes qui comptent le plus pour moi, ma famille ! Elle a toujours fait preuve d'un soutien sans faille et sans elle je ne serais pas là aujourd'hui à écrire ces mots. Du fond du cœur, Papa (je suis fier quand on me dit que je te ressemble comme deux gouttes d'eau), Maman (toutes tes attentions et gestes d'affections pendant ces années ont toujours été d'un grand réconfort), Odile (ma jumelle, toujours à l'écoute et de bonne humeur, tu es un sacré bout de femme qui ira loin), Johan (merci pour ta confiance pour tous nos projets lors de ces dernières années), Mémé (comme je le dis souvent aux copains,

tu es la grand-mère la plus cool du monde) et Nadine (ta bonne humeur quotidienne est communicative), je vous dis MERCI ! Je souhaite également adresser une pensée particulière à Bobonne et Bon-Papa qui sont partis trop tôt. Je n'oublierai pas la belle brochette de cousins pour les bonnes ambiances lors de nos repas de famille : Yannick, Grégory, Martine et Catherine mais aussi Dominique et Jean-Marie.

Une expression bien connue dit : "On ne choisit pas sa famille mais on choisit ses amis". Et bien sans hésiter une seconde, si j'avais le choix, je ne changerais rien, ni à la famille, ni aux amis !

"Dieu a créé le volume, mais le diable la surface"

-Wolfgang Pauli-

Liste des abréviations et symboles

APTS	acide paratoluènesulfonique
ATR	spectroscopie infra-rouge par réflexion totale atténuée (attenuated total reflectance spectroscopy)
ATRP	polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (atom transfert radical polymerization)
BPPA	acide 5-(2-bromoisobutyrate)-pentacyl-1-phosphonique
BUPA	acide 11-(2-bromoisobutyrate)-undécyl-1-phosphonique
CC	chauffage conventionnel
CCM	chromatographie sur couche mince
CE	contre électrode (counter electrode)
CI	chauffage par induction
CV	voltampérométrie cyclique (cyclic voltamperometry)
DCPA	acide <i>n</i> -dodécylphosphonique
DMPDBr	4-bromo-3,5-diméthylphényldiazonium
ECS	électrode au calomel saturé
ENH	électrode normale à hydrogène
HEMA	2-hydroxyéthyl méthacrylate
IR	infrarouge
ITO	oxyde d'indium dopé à l'étain (indium tin oxide)
LbL	multicouches de polyélectrolytes (Layer-by-Layer)
LSV	analyse par courbe de polarisation (linear sweep voltamperometry)
MPC	2-(méthacryloyloxy)éthyl phosphorylcholine
NPCOOMe	11-méthylundécanoatephosphonate d'ammonium
PBMA	poly(butyl méthacrylate)
PCOOMe	acide 11-méthylundécanoatephosphonique
PDBr	4-bromophényldiazonium
PE	polyéthylène
PEI	polyéthylène imine
PHEMA	poly(2-hydroxyéthyl méthacrylate)
PMDETA	N,N,N',N',N''-pentaméthyl-diéthylène-triamine
PMMA	poly(méthyle méthacrylate)

PMPC	poly(2-(méthacryloyloxy)éthyle phosphorylcholine)
POEGMA	poly(oligo(éthylène glycol) méthyle éther méthacrylate)
PPTS	pyridinium- <i>p</i> -toluene-sulfonate
PS	polystyrène
PTFE	polytétrafluorure d'éthylène
PVA	polyvinyle alcool
PVC	polychlorure de vinyle
RMN	résonance magnétique nucléaire
SAM	monocouches auto-assemblées (self-assembled monolayers)
SI-ATRP	ATRP amorcée en surface
TB	taux de blocage
THP	tétrahydropyrane
TMS	tétraméthylsilane
WE	électrode de travail (working electrode)
XPS	spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (X-ray photoelectron spectroscopy)
dd	doublet de doublet
m	multiplet
s	singulet
t	triplet
u.a.	unité arbitraire
A	aire
\AA	Angström
C	concentration
d	densité à l'état sec
D	coefficient de diffusion
E	potentiel
E_{cin}	énergie cinétique
E_{corr}	potentiel de corrosion
E_l	énergie de liaison
E_{ox}	potentiel d'oxydation
E_{piq}	potentiel de piqûration
E_{pass}	potentiel de passivation
E_{rev}	potentiel réversible
En	énergie

\vec{E}	champ électrique
Emf	force électromotrice induite
ep	épaisseur
f	fréquence du courant alternatif
F	constante de Faraday (96485 Cb.mol ⁻¹)
F_t	transmission de l'analyseur
h	constante de Planck (6,62.10 ⁻³⁴ J.s)
i	densité de courant
i_a	densité de courant anodique
i_c	densité de courant cathodique
i_{corr}	densité de courant de corrosion
i_0	densité de courant d'échange
I_R	intensité du rayon réfléchi
I_s	intensité du signal
I_0	intensité du rayon réfléchi par un matériau non absorbant
k	coefficient d'extinction du milieu
K	constante de proportionnalité
M	masse molaire
n	indice de réfraction réel du milieu
n_e	nombre d'électrons échangés
N	indice du milieu
N_{at}	nombre d'atomes par unité de volume
Q	charge
r	rapport de réactivité
r_p	coefficient complexe de réflexion pour une polarisation parallèle au plan d'incidence
r_s	coefficient complexe de réflexion pour une polarisation perpendiculaire au plan d'incidence
R	constante des gaz parfaits (8,314 J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
R_f	rapport frontal de migration
R_{IR}	réflectance
S	facteur de Scofield
T	température
T_{amb}	température ambiante
v	vitesse de balayage
α	coefficient de transfert de charge
β_a	coefficient de Tafel anodique
β_c	coefficient de Tafel cathodique

χ	fraction molaire de monomère au sein d'un copolymère
δ	déplacement chimique
δ_p	phase du coefficient complexe r_p
δ_s	phase du coefficient complexe r_s
δ_{th}	épaisseur de peau
λ	longueur d'onde
λ_m	libre parcours moyen
μ	perméabilité magnétique
Φ	travail d'extraction
Φ_B	flux magnétique
σ	densité de monomère greffé
ρ	résistivité électrique
τ	section efficace
θ	angle de contact
Θ	angle de rotation de l'ellipse
ν	fréquence de radiation
φ	ellipticité

Table des matières

1	Introduction générale	1
1.1	Généralités	2
1.2	Les biomatériaux et la biocompatibilité	4
1.2.1	Les biomatériaux	4
1.2.2	Interface biomatériau-milieu physiologique	6
1.2.3	Les endoprothèses (stents)	9
1.2.4	Corrosion et biocompatibilité des matériaux	10
1.3	Le Phynox	11
1.3.1	Origine et composition chimique	11
1.3.2	Propriétés et applications	11
1.3.3	Modifications de surface du Phynox	12
1.4	Les monocouches auto-assemblées (SAMs)	13
1.4.1	Généralités	13
1.4.2	Les SAMs à base d'acides phosphoniques	14
1.5	La polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (ATRP)	16
1.5.1	Principe de la polymérisation ATRP	16
1.5.2	Avantages du système CuBr/PMDETA	18
1.5.3	Similarité de structure entre l'amorceur et le monomère	20
1.5.4	Polymérisation ATRP amorcée en surface (SI-ATRP)	21
1.6	Dépôt de multicouches de polyélectrolytes par la technique des Layer- by-Layer (LbL)	23
1.6.1	Les polyélectrolytes	23
1.6.2	La technique des Layer-by-Layer (LbL)	26
1.7	Les sels de diazonium	28
1.7.1	Synthèse des sels de diazonium	28
1.7.2	Greffage des sels de diazonium	29
2	Objectifs et stratégie	31
2.1	Objectifs	32
2.2	Stratégie	32

3	Protocoles de préparation des substrats	37
3.1	Prétraitements des substrats	38
3.2	Greffage des acides phosphoniques et leurs dérivés	38
3.2.1	Greffage du BPPA et du BUPA	38
3.2.2	Greffages des monocouches mixtes	39
3.2.3	Greffages du PCOOMe et du NPCOOMe	39
3.3	Electrogreffages des sels de diazonium	39
3.4	(Co)polymérisations SI-ATRP du MPC et de l'HEMA	40
3.4.1	Homopolymérisations du MPC et de l'HEMA	40
3.4.2	Copolymérisations bloc et statistique du MPC et de l'HEMA .	41
3.5	Dépôt de multicouches de polyélectrolytes	42
3.5.1	Dépôt de la première couche par hydrolyse de la fonction ester terminale	42
3.5.2	Dépôt de la première couche par amidation	42
3.5.3	Tests de désorption de la première couche	42
3.5.4	Dépôt de couches successives	43
4	Développement de couches hydrophiles par polymérisation SI-ATRP	44
4.1	Introduction	45
4.2	Comparaison du greffage du BPPA et du BUPA sur substrats de Phynox	47
4.3	Polymérisation SI-ATRP du MPC sur substrats de Phynox modifiés par le BUPA	54
4.4	Polymérisation SI-ATRP du MPC sur substrats de Phynox modifiés par monocouches mixtes	60
4.4.1	Greffage des monocouches (mixtes) sur substrats de Phynox .	60
4.4.2	Polymérisation SI-ATRP du MPC sur substrats de Phynox modifiés par monocouches mixtes	67
4.5	(Co)polymérisation SI-ATRP du MPC et de l'HEMA sur substrats de Phynox modifiés	74
4.5.1	Comparaison entre l'homopolymérisation du MPC et de l'HEMA	74
4.5.2	Copolymérisations bloc et statistique du MPC et de l'HEMA .	81
4.6	Conclusions	91
5	Développement de couches hydrophiles par la méthode des LbL	92
5.1	Introduction	93
5.2	Comparaison du greffage du PCOOMe et du NPCOOMe sur substrats de Phynox	95
5.3	Dépôt de la première couche de polyélectrolyte sur substrats de Phynox modifiés par le NPCOOMe	101
5.4	Dépôt de LbL successives	107

5.5	Conclusions	112
6	Les sels de diazonium comme amorceurs de polymérisation SI-ATRP	113
6.1	Introduction	114
6.2	Electrogreffage des sels de diazonium	115
6.3	Polymérisation SI-ATRP du MPC sur substrats de Phynox modifiés par les sels de diazonium	122
6.4	Conclusions	128
7	Conclusions générales et perspectives	129
7.1	Conclusions générales	130
7.2	Perspectives	134
A	Substrat et réactifs	136
A.1	Substrat	136
A.2	Réactifs	137
A.3	Solvants	138
B	Synthèses organiques	139
B.1	Techniques d'analyses	139
B.2	Synthèse de l'acide 11-(2-bromoisobutyrate)- undécyl-1-phosphonique (BUPA)	140
B.3	Synthèse de l'acide 5-(2-bromoisobutyrate)- pentacyl-1-phosphonique (BPPA)	140
B.4	Synthèse du 11-méthylundécanoatephospho- nate d'ammonium (NPCOOMe)	146
C	Techniques expérimentales	147
C.1	Chauffage par induction (CI)	147
C.2	Mesure des angles de contact	149
C.3	Ellipsométrie	150
C.4	Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)	153
C.5	Spectroscopie infrarouge : réflexion totale atténuée (ATR)	156
C.6	Techniques électrochimiques	157
C.6.1	Voltampérométrie cyclique (CV)	158
C.6.2	Courbes de polarisation (LSV)	159
C.7	UV-ozone	163

D Liste des publications	164
D.1 Publications parues	164
D.2 Publications parues de travaux connexes	165
Bibliographie	166

Chapitre 1

Introduction générale

1.1 Généralités

Cette thèse de doctorat s'inscrit dans le cadre du domaine des biomatériaux. La formation significative de thrombus sur les stents est un phénomène fréquent. La génération de thrombine qui résulte du déclenchement de la cascade de la coagulation *via* l'activation des protéines de la phase contact à la suite de leur adsorption sur la surface des biomatériaux est pratiquement inévitable. Les protéines majeures du plasma s'adsorbent naturellement à la surface des biomatériaux et, selon les caractéristiques énergétiques de celle-ci, le fibrinogène pourra s'adsorber de manière prépondérante et rendre la surface sous-jacente pro-adhésive vis-à-vis des plaquettes. En outre, et sous l'effet de la thrombine éventuellement générée, les plaquettes sont activées et ont tendance à s'agréger, leur activation étant à l'origine de leur dégranulation et de la libération de facteurs pro-agrégants et de facteurs inflammatoires.

La résistance à la formation de thrombus varie énormément en fonction de la nature des revêtements des dispositifs, en particulier selon que le matériau est doté de propriétés pro-inhibitrices de la thrombine ou anti-plaquettaires ou profibrinolytiques ou une combinaison de ces éléments. Il a été démontré que les surfaces hydrophiles sont hypo-thrombogéniques et le degré de thrombogénicité dépend plus de la nature du matériau que de sa morphologie de surface. Ainsi, les endoprothèses (stents) cérébrales et cardiovasculaires pour le traitement des anévrismes et des maladies coronariennes doivent être hydrophiles et prévenir l'adhésion plaquettaire.

Parmi les matériaux de base utilisés dans les dispositifs dont il est fait mention ci-dessus figure entre autre le Phynox. Les métaux constitutifs de ce matériau se présentent en surface sous forme d'oxydes métalliques et doivent être modifiés pour conférer les propriétés de surface souhaitées, notamment l'hydrophilicité évoquée ci-dessus.

Une des approches les plus prometteuses pour modifier la surface des biomatériaux à base métallique est le recours à des agents de couplages bifonctionnels du type : $Y - \text{espaceur} - PO(OH)_2$. Le groupe acide phosphonique est destiné à l'ancrage chimique d'un film à la surface du biomatériau. La fonction terminale

est d'une nature chimique ajustable en fonction des propriétés physico-chimiques à conférer à la surface du matériau afin que le dispositif satisfasse aux exigences mentionnées ci-dessus. L'intérêt particulier porté aux acides organophosphoniques découle de la facilité relative à en former des monocouches moléculaires à la surface d'oxydes métalliques. De plus, ces monocouches présentent une excellente résistance à l'hydrolyse, en particulier dans les gammes de pH rencontrés dans les fluides physiologiques, dont le sang.

Ce premier chapitre est consacré à l'état de l'art dans la littérature scientifique ainsi que les bases nécessaires à la bonne compréhension des différentes notions abordées dans ce manuscrit. Les second et troisième chapitres décriront les objectifs de cette thèse, la stratégie scientifique établie ainsi que les protocoles de préparation des substrats. Du quatrième au sixième chapitres, les résultats obtenus seront présentés et discutés. Le dernier chapitre présentera les conclusions générales ainsi que les perspectives issues de ce travail. Viendront ensuite des annexes qui détailleront principalement les synthèses des molécules exploitées ainsi que les différentes techniques expérimentales utilisées afin de caractériser les revêtements élaborés.

1.2 Les biomatériaux et la biocompatibilité

1.2.1 Les biomatériaux

En 1986 et 1992, les conférences de Consensus organisées par la Société Européenne des Biomateriaux à Chester ont permis de définir un biomatériau : "Les biomatériaux se définissent comme des matériaux non vivants, utilisés dans un appareil médical et conçus pour interagir avec des systèmes biologiques, qu'ils participent à la constitution d'un dispositif à visée diagnostique ou à celle d'un substitut de tissu ou d'organe ou encore à celle d'un dispositif de suppléance ou d'assistance fonctionnelle." [1].

A l'heure actuelle, l'utilisation de biomatériaux est de plus en plus fréquente dans le milieu médical et paramédical : lentilles de contact, prothèses, valves cardiaques, pacemakers, organes artificiels, cathéters, stents cardiovasculaires, ... (Figure 1.1 [2]). Le but principal de ces biomatériaux est d'allonger l'espérance de vie des patients mais également d'augmenter leur confort de vie [3, 4].

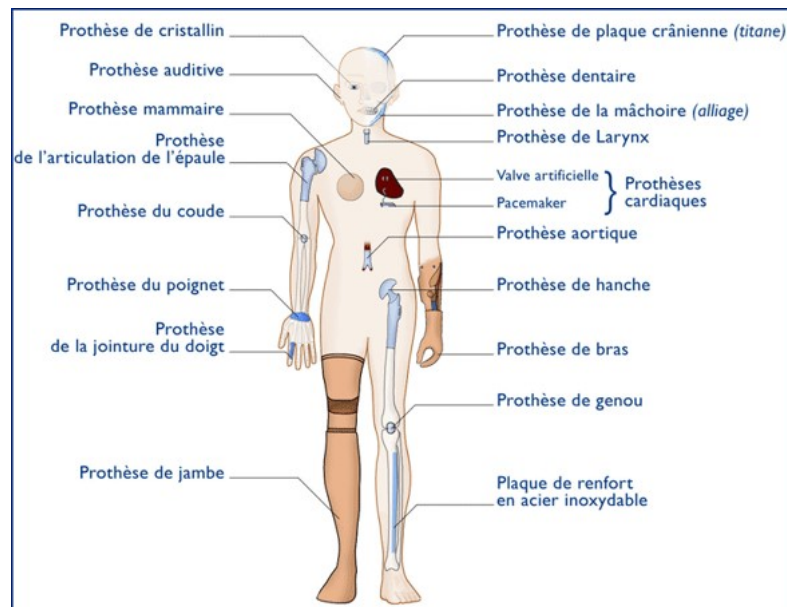


FIGURE 1.1 – Exemples de biomatériaux présents dans le corps humain [2].

Un biomatériau doit être un matériau biocompatible. La biocompatibilité d'un matériau est sa capacité à remplir la fonction spécifique pour laquelle il a été conçu sans engendrer d'effets néfastes au sein de l'organisme hôte : réaction inflammatoire, réponse du système immunitaire, absence de toxicité intrinsèque ou par les produits de dégradation, ... L'interaction qu'a un biomatériau avec le système biologique peut être soit une acceptation passive de ce dernier par l'organisme, soit par intégration active grâce à des interactions spécifiques entre le biomatériau et les cellules [3–5].

Suivant le champ d'application visé par le biomatériau employé, différents matériaux peuvent être utilisés pour son élaboration afin d'assurer les différentes propriétés physico-chimiques indispensables à la biocompatibilité [4, 6] :

- Les métaux et alliages sont résistants à la corrosion ainsi qu'à l'usure mécanique pouvant entraîner le relargage de particules ou d'ions potentiellement allergènes ou cancérogènes. Cependant, ils sont sensibles aux réactions immunitaires suite à l'adsorption de protéines au niveau de la surface.
- Les polymères, de par leurs synthèses aisées et un large éventail de fonctionnalisations, permettent d'apporter une réponse appropriée à la majorité des applications envisagées. En revanche, leur plus faible résistance mécanique comparée aux métaux et alliages est problématique.
- Les céramiques présentent une grande résistance chimique. Mais la difficulté d'usinage et leur faible résistance aux chocs contrastent avec cette grande résistance chimique.

Au regard de ces différentes propriétés, développer des biomatériaux à base de métaux et de polymères est d'un grand intérêt. Cela permettrait de combiner la résistance à la corrosion et à la fatigue des métaux avec les propriétés modulables apportées par les polymères.

1.2.2 Interface biomatériau-milieu physiologique

Lorsqu'un biomatériau est en contact avec un milieu physiologique, les effets du milieu physiologique sur le biomatériau (fatigue, dégradation, corrosion, ...) mais aussi les effets du biomatériau sur le milieu physiologique (réactions inflammatoires, adsorption non spécifique de protéines, formation de thrombus, ...) sont à prendre en compte [3–5]. Dans ce contexte, on comprend mieux la nécessité qu'a un biomatériau à ne présenter aucune réponse négative envers l'organisme hôte mais également l'importance à résister à la dégradation que doit avoir ce biomatériau en milieu physiologique.

Dès la mise en contact du biomatériau avec le milieu physiologique, une accumulation de protéines à la surface du biomatériau est observée [7–10]. Cette adsorption non spécifique de protéines est un phénomène important pour évaluer la biocompatibilité d'un matériau. En fonction de la réponse de cette adsorption non spécifique, plusieurs événements en cascade peuvent se produire : agrégation plaquettaire, adhésion cellulaire, formation de thrombus, infection bactérienne. Cette cascade réactionnelle est à l'origine du rejet d'implants au sein de l'organisme [11]. Le développement de surfaces inhibant cette adsorption non spécifique de protéines est donc une nécessité en vue d'améliorer la biocompatibilité des biomatériaux [7, 12, 13].

Le choix du biomatériau est donc crucial dans ce domaine. Etant donné que seule la surface du biomatériau est en contact avec le milieu physiologique, les propriétés de surface de ce biomatériau sont donc de première importance pour améliorer les interactions biomatériau-système physiologique.

Dans le cas des biomatériaux recouverts de polymères, les interactions menant à l'adsorption d'une protéine peuvent être divisées en trois catégories (Figure 1.2 [8]) :

- Adsorption primaire : diffusion de la protéine dans le polymère et adsorption sur la surface du substrat.
- Adsorption secondaire : adsorption à l'extrême surface d'un polymère.
- Adsorption tertiaire : interactions de la protéine avec les chaînes polymères au sein de la couche.

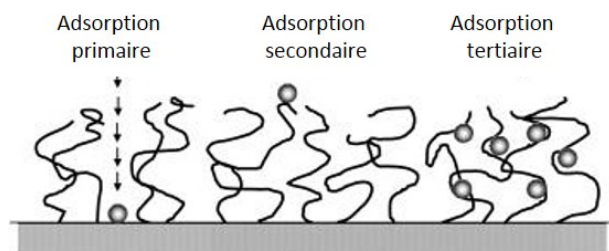


FIGURE 1.2 – Représentation schématique des différents types d'adsorption des protéines sur une surface recouverte de polymère [8].

Les adsorptions de type primaire et tertiaire peuvent être diminuées avec le recouvrement de la surface par un polymère possédant une densité de chaînes élevée. L'adsorption de protéines serait alors empêchée par effet d'exclusion stérique. L'insertion d'une protéine dans le film polymère provoquerait une perte importante d'entropie conformationnelle des longues chaînes de polymère. Dans le cas de polymères avec une faible densité de chaîne, l'adsorption des protéines est rendue possible suite à l'absence d'exclusion stérique. La taille et la charge des protéines n'auraient pas une grande influence sur leur adsorption [7–9].

Pour réduire l'adsorption de type secondaire, une des stratégies proposées consiste à rendre la surface du biomatériau hydrophile en la recouvrant d'un polymère capable d'interactions de type pont H ou de type électrostatique avec les molécules d'eau environnantes. En effet, plusieurs études mettent en avant un lien important entre l'absence de perturbation dans le réseau de ponts H des molécules à proximité de la surface et sa biocompatibilité [14–17].

Parmi l'ensemble des polymères existant, deux polymères se distinguent par leurs propriétés adaptées au domaine des biomatériaux : le 2-(méthacryloyloxy)éthyle phosphorylcholine (MPC) et le 2-hydroxyéthyle méthacrylate (HEMA) (Figure 1.3).

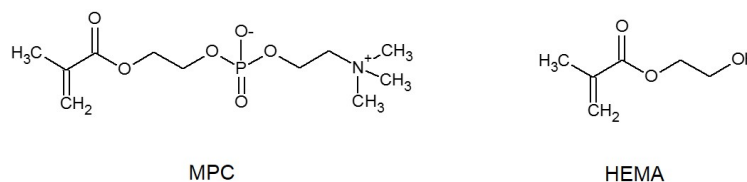


FIGURE 1.3 – Structure chimique du 2-(méthacryloyloxy)éthyle phosphorylcholine (MPC) et du 2-hydroxyéthyle méthacrylate (HEMA).

Les propriétés de biocompatibilité et d'hémocompatibilité d'une surface recouverte de PHEMA ont été démontrées dans les travaux de K. Ishihara [18]. En milieu aqueux, les interactions entre les molécules d'eau et le PHEMA se font par pont H [17, 19] mais des interactions de type dipôle-dipôle sont également possibles [16, 20]. La structure du PHEMA est responsable de son comportement en présence de protéines. Une couche de PHEMA dense permet d'éviter l'adsorption de protéines par effet d'exclusion stérique [8]. Cependant, une densité plus faible favorise les réactions de post-modification, tels que le greffage de biomacromolécules inhibant l'adsorption de protéines et l'adhésion cellulaire [21–27]. Le PHEMA est depuis plusieurs années déjà utilisé dans la fabrication de lentilles de contact [28].

Le MPC, de par son fragment phosphorylcholine zwitterionique, naturellement présent dans la membrane plasmique des cellules, est considéré comme un des meilleurs précurseurs pour la synthèse de polymères biocompatibles de manière radicalaire moyennant quelques précautions. Qui plus est, il est connu pour ses propriétés anti-thrombogènes [7, 10, 15, 17, 26, 29–42]. Les polymères à base de MPC sont dans un état hydraté en milieu aqueux mais cet état n'est pas comparable à celui du PHEMA. Les interactions électrostatiques de type charge-dipôle entre les fragments de phosphorylcholine et les molécules d'eau sont très faibles [15, 20]. En effet, la proximité entre les groupements phosphodiester et ammonium empêcherait les interactions électrostatiques avec les molécules d'eau. De par ces interactions faibles, entre le PMPC et les molécules d'eau, il est possible de développer des surfaces présentant un faible coefficient de frottement [7, 31, 43–50]. Le MPC a déjà fait ses preuves en tant que lubrifiant pour des prothèses articulaires [38], dans le recouvrement de cathéters [50] et dans le développement de système de filtration du sang [51]. Des stents recouverts de PMPC pour inhiber la thrombose par diffusion médicamenteuse d'un immunosuppresseur contenu dans la couche de polymère sont également commercialisés [52].

1.2.3 Les endoprothèses (stents)

Parmi l'ensemble des tissus de soutien (la peau, les os, les dents, ...) avec lesquels les biomatériaux sont mis en contact, on y retrouve le sang. La biocompatibilité des matériaux mis en contact avec le sang implique différentes exigences rassemblées sous la notion d'hémocompatibilité. Celle-ci implique l'absence de l'activation plaquettaire et de la coagulation. Qui plus est, la dénaturation des protéines plasmiqes, des cellules sanguines et ou des cellules des tissus vasculaires ne peuvent être envisagées.

Au sein des biomatériaux vasculaires, les stents sont déjà fort présents dans la société actuelle. Les stents, dont le diamètre est de l'ordre du millimètre, sont de petits dispositifs métalliques maillés et tubulaires, glissés dans une artère sténosée pour la maintenir ouverte (Figure 1.4 [53, 54]).



FIGURE 1.4 – Illustrations de stents [53, 54].

A l'heure actuelle, les alliages métalliques utilisés pour la fabrication des stents sont principalement l'acier inoxydable AISI 316L, le Nitinol (alliage à base de Ni et de Ti en proportions quasi équiatomiques) et le Phynox [55–57]. L'inconvénient majeur de ces trois matériaux est qu'ils contiennent des éléments classés par la IARC (International Agency for Research on Cancer) comme potentiellement toxiques et cancérigènes, susceptibles d'être relargués dans le sang sous forme d'ions et dont les effets à long terme sur l'organisme ne sont pas encore connus [58–61].

La géométrie du stent métallique influence non seulement ses propriétés mécaniques, mais également le degré de la réponse du système biologique. Une bonne flexibilité longitudinale est indispensable pour se glisser dans le réseau vasculaire lors de sa pose. A l'endroit définitif d'implantation, il subit une déformation plastique importante. Son rôle étant une fonction de soutien de l'artère défaillante, une force radiale suffisante est nécessaire. Les stents ont permis de réduire le phénomène

de resténose autrefois important lorsque l’angioplastie par ballonnet était utilisée seule, mais n’ont pas permis de l’éliminer complètement [62]. Les origines de la resténose sont multiples : déploiement exagéré du stent, géométrie non appropriée, relargage de particules potentiellement toxiques [11, 58, 59, 63–66]. La combinaison de ces facteurs a pour conséquence des réactions inflammatoires, une prolifération cellulaire exagérée, la formation d’une nouvelle matrice extracellulaire à l’intérieur du vaisseau et la formation de thrombus [11]. Les problèmes de corrosion de l’alliage (et donc de relargage subséquent d’éléments toxiques) surviennent sur de plus longues périodes d’implantation.

1.2.4 Corrosion et biocompatibilité des matériaux

La corrosion d’un matériau correspond à sa dégradation par réaction d’oxydation des atomes le composant en présence d’agents oxydants présents dans son environnement (Equation 1.1) [67, 68]. Les ions formés et relargués dans le milieu peuvent présenter un caractère nocif pour l’organisme hôte. Dès lors, en plus d’inhiber l’adsorption de protéines à la surface du biomatériau, une bonne résistance intrinsèque de celui-ci à la corrosion est nécessaire pour pouvoir être qualifié de biomatériau.



De nombreuses méthodes de protection de surfaces métalliques existent à ce jour. Parmi celles-ci, l’utilisation des polymères de par une grande stabilité des liaisons covalentes au sein du matériau, est une technique de choix. En milieu physiologique, l’utilisation de polymères biocompatibles dans le domaine des biomatériaux pour augmenter la résistance à la corrosion du biomatériau tout en évitant le relargage d’ions métalliques semble être une méthode de choix [69]. De plus, parmi les polymères, le PHEMA et le PMPC, contrairement à la plupart des polymères employés (PE, PS, PVC, PTFE, PVA), inhibent également l’adsorption non spécifique des protéines [10, 12, 16, 39, 45, 70–72].

1.3 Le Phynox

1.3.1 Origine et composition chimique

La Phynox, également appelé Elgiloy ou Conichrome (noms commerciaux), est un alliage austénitique principalement composé de Co, Cr et Ni en volume [73] (Table 1.1 ; la composition en masse au niveau de la surface est reprise dans les annexes).

% pds	Co	Cr	Ni	Mo	Mn	Fe
Volume	39-41	19-21	15-16	6,5-7,5	1,5-2,0	balance

TABLE 1.1 – Composition chimique en pourcentage en masse (% pds) en volume des substrats de Phynox.

Il a été mis au point en 1949 par l’Elgin Watch Company (Elgin, IL, USA) suite aux plaintes de soldats de retour de service à la fin de la seconde guerre mondiale [74]. En effet, ceux-ci se plaignaient que leurs montres Elgin étaient incapables de résister à des environnements corrosifs. Pour répondre à ces doléances, la société Elgin prit le problème en main et après 4 ans de recherches, un ressort de montre non corrodable vit le jour sous le nom de Elgiloy.

1.3.2 Propriétés et applications

Le Phynox présente de nombreuses propriétés [73, 75] :

- Il est amagnétique ; ce qui procure un avantage non négligeable en imagerie médicale.
- Il possède une grande résistance mécanique (jusque 2500 N.mm^{-2}) et un module de Young élevé (210000 MPa).
- Il présente une bonne résistance à la corrosion par une couche d’oxyde passive à sa surface principalement composée d’oxydes de chrome et de cobalt (il est inerte en présence d’acides organiques et inorganiques).
- Il est compatible avec les tissus humains.
- Il peut être utilisé sur une large gamme de températures (de 4,2 K à 773,1 K).

L'ensemble de ces propriétés fait donc du Phynox un matériau de choix dans de nombreuses applications : pièces d'horlogerie, appareillages électrique et électronique, équipements aéronautiques et spatiaux, matériels biomédical et orthodontique (stents, aiguilles, électrodes de pacemaker, ...) [56, 76–81].

1.3.3 Modifications de surface du Phynox

Les applications biomédicales, plus particulièrement, nécessitent la modification de la surface du Phynox afin d'en améliorer la biocompatibilité. En effet, en milieu physiologique, la corrosion de ce matériau pourrait entraîner le relargage d'ions Co, Cr et Ni, dont les caractères allergènes ou cancérogènes sont bien connus [61, 82–85]. Les travaux de M. Es-Souni ont mis en évidence que le Phynox, malgré qu'il soit considéré comme biocompatible, est caractérisé par une plus faible résistance à la corrosion et biocompatibilité que d'autres alliages couramment utilisés dans le domaine des biomatériaux (notamment le Nitinol) [86]. Qui plus est, l'adsorption de protéines non spécifiques, pouvant entraîner une réponse immunitaire de l'organisme hôte vis-à-vis de l'implant à la surface du Phynox, doit être évitée.

A ce jour, très peu de travaux ont été publiés dans la littérature sur la modification de surface de Phynox en vue d'implication directe dans le domaine des biomatériaux. Seul quelques travaux pionniers concernent le greffage d'acides phosphoniques ou autres dérivés [87–90].

1.4 Les monocouches auto-assemblées (SAMs)

1.4.1 Généralités

Les monocouches auto-assemblées (Self-Assembled Monolayers ou SAMs) sont des assemblages moléculaires organisés se formant par immersion d'un substrat contenant une (monocouche simple) ou plusieurs (monocouches mixtes) molécules actives notamment dans un solvant inerte vis-à-vis du substrat. La formation d'une SAM se déroule en deux étapes distinctes. La première, la plus rapide (de quelques secondes à quelques minutes), consiste en la chimisorption de la plupart des molécules actives présentes au niveau de l'interface solvant-substrat. La seconde étape, la plus lente (de plusieurs heures à plusieurs jours), est caractérisée par l'adsorption de molécules actives supplémentaires permettant d'augmenter l'organisation de la SAM (Figure 1.5).

La structure des molécules actives comportent généralement trois parties (Figure 1.5) :

- Une groupement réactif : elle permet à la molécule active de se lier de manière covalence au substrat d'intérêt par chimisorption.
- Un espaceur : de nature carbonée ; elle permet une bonne organisation de la monocouche par les interactions de van der Waals entre ces chaînes.
- Une fonction terminale : elle peut varier en fonction de la réactivité ou des propriétés de surfaces que l'on souhaite conférer au substrat après greffage de la SAM.

Hormis ces trois paramètres qui peuvent influencer sur le greffage (l'organisation, la stabilité et donc les propriétés d'une SAM), d'autres facteurs tels que le prétraitement des substrats, le choix du solvant, la concentration, la température, le temps d'immersion, l'agitation de la solution d'immersion peuvent altérer la formation de la SAM [91–96].

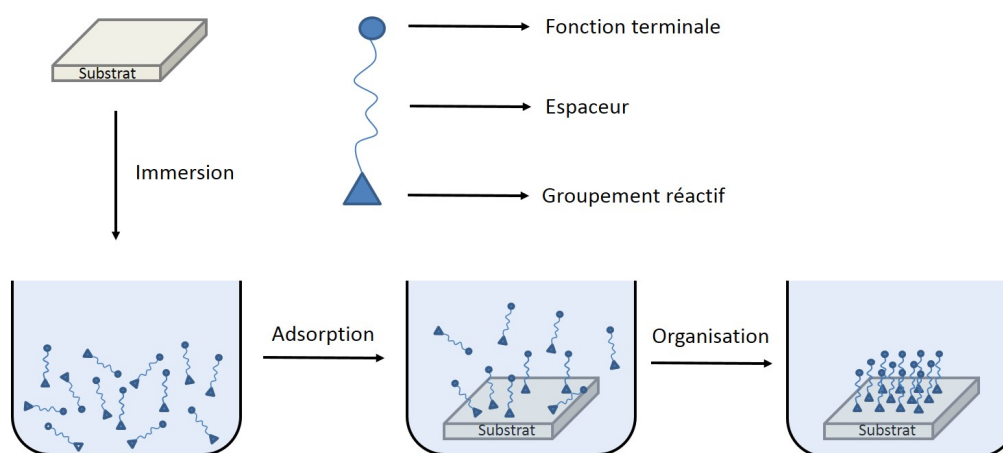


FIGURE 1.5 – Représentation schématique de la structure d’une molécule active composant une SAM et de la formation d’une SAM sur un substrat par immersion dans une solution.

L’utilisation des SAMs est une approche efficace qui permet de modifier la surface d’un substrat et lui conférer de nouvelles propriétés. La première étude faisant référence à la notion de SAMs a été décrite par R. G. Nuzzo et D. L. Allara en 1983 [97]. Cette étude portait sur l’adsorption de disulfures sur une surface d’or. Depuis leur découverte, l’utilisation des SAMs a gagné en importance et la modification de surface de matériaux est impliquée dans de nombreuses applications : résistance à la corrosion [98], lubrification [99], biocapteurs [100], mouillabilité [101], inhibition ou prolifération cellulaire [98, 102], ...

1.4.2 Les SAMs à base d’acides phosphoniques

Les acides phosphoniques font partie d’une large classe d’acides organiques employés pour modifier les propriétés de surfaces de substrats métalliques oxydables. Le greffage de ces acides phosphoniques se fait par réaction acide-base avec la couche d’oxyde présent (les groupements hydroxydes) à la surface du métal et menant à la perte de une ou deux molécules d’eau. Les acides phosphoniques se lient donc de manière covalente par liaisons M-O-P avec le substrat de manières mono, bi ou tridentate [98, 99, 103–106] (Figure 1.6).

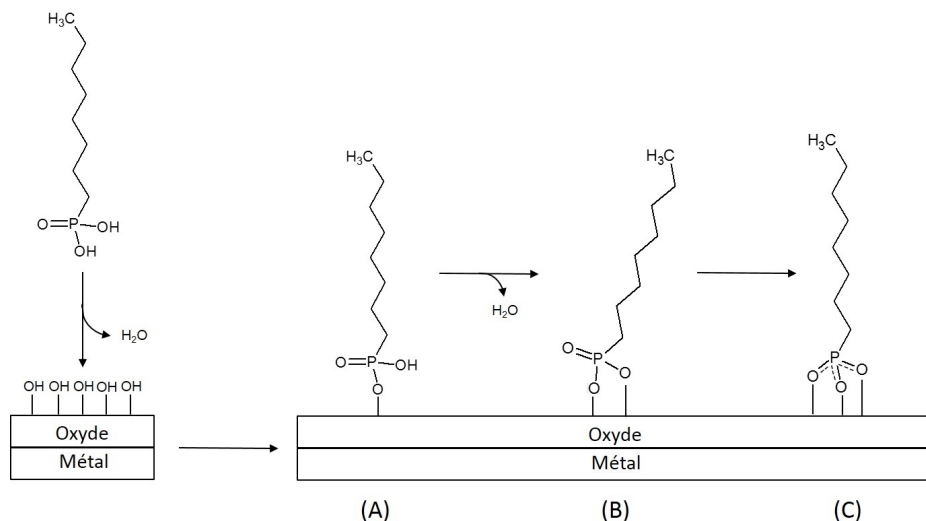


FIGURE 1.6 – Représentation schématique de l’adsorption d’un acide alcanephosphonique sur un substrat d’oxyde métallique de manière : monodentate (A), bidentate (B) et tridentate (C).

Par rapport à d’autres classes de molécules (thiols, silanes, siloxanes, ...), les acides phosphoniques présentent plusieurs avantages pour la formation de SAMs [107–111] :

- Les liaisons M-O-P présentent une grande résistance à l’hydrolyse et leur évitent d’être désorbées lors du rinçage du substrat.
- Les acides phosphoniques sont peu sensibles aux substitutions nucléophiles et, contrairement aux siloxanes, ne sont pas sujets à l’homopolymérisation lors de la formation de la SAM.

La formation de SAMs à base d’acides phosphoniques est possible sur un grand nombre de substrats : acier inoxydable [99, 110–112], alliage Ti-6Al-4V [102, 113], Al [114], Cr [111], Cu [112], Sn [115], Fe [111, 116], Hf [117], ITO [118, 119], Mn [111], Mo [111], Ni [111, 120, 121], Nitinol [37, 109, 111, 122], Phynox [36, 89, 90, 123, 124], Si [125], Ti [35, 98, 102, 107, 111, 126–131], Zn [132], Zr [98, 107], ...

Au regard de ces avantages, le recours aux SAMs d’acides phosphoniques, s’est avéré être un choix judicieux dans le développement de revêtements hydrophiles que ce soit par polymérisation radicalaire par transfert d’atomes (ATRP) [36] ou par la méthode des Layer-by-Layer (LbL) sur notre substrat d’intérêt qu’est le Phynox [123].

1.5 La polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (ATRP)

La polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (ATRP) a été découverte simultanément, d'une part, par J-S. Wang et K. Matyjaszewski [133, 134] et, d'autre part, par M. Sawamoto [135]. L'ATRP est une technique de polymérisation radicalaire contrôlée dite vivante (de part l'absence de réactions de terminaisons irréversibles dans des conditions idéales de pureté ; la chaîne continue sa croissance jusqu'à épuisement du monomère). Cette technique est une des plus convoitées pour la synthèse et la croissance de chaînes de polymère de longueur et de composition bien déterminées. Elle est, en outre, particulièrement bien adaptée à la synthèse de copolymères blocs et statistiques. Elle est également efficace pour la polymérisation de monomères hydrophiles en milieu aqueux dans des conditions expérimentales douces [26, 40, 136–142].

1.5.1 Principe de la polymérisation ATRP

Le principe de la polymérisation ATRP (Figure 1.7 [143]) se base sur la rupture homolytique et réversible de la liaison carbone-halogène de l'amorceur de polymérisation (P_m-X) par réaction d'oxydoréduction (étape d'amorçage), avec un complexe de métal de transition jouant le rôle de catalyseur ($M_t^n - Y/L_Z$). L'espèce radicalaire, générée suite à cette rupture homolytique (P_m^\bullet), réagit ensuite soit avec le complexe oxydé ($X - M_t^{n+1} - Y/L_Z$; étape de désactivation avec régénération de l'espèce dite dormante), soit avec un monomère (étape de propagation) [139, 142, 144–146]. En fonction de la durée de vie du radical, quelques monomères sont alors ajoutés à la chaîne en croissance avant que le radical ne soit temporairement désactivé.

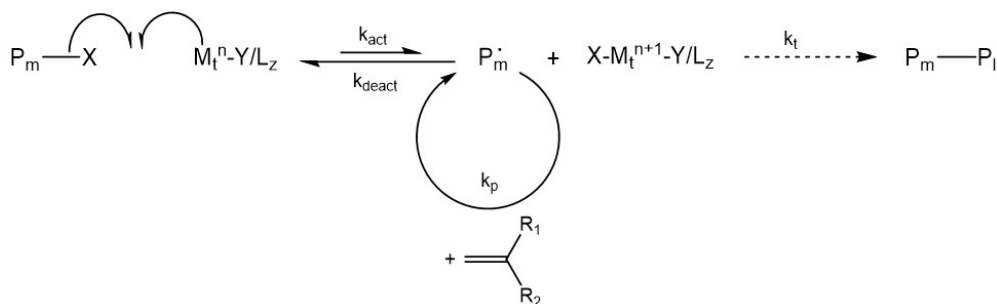


FIGURE 1.7 – Représentation schématique du mécanisme de la polymérisation radicalaire par transfert d’atomes (ATRP) [143].

Les facteurs importants permettant à l’ATRP d’aboutir à des polymères de morphologies contrôlées sont une faible concentration en espèces radicalaires et une désactivation rapide mais réversible de ces intermédiaires radicalaires en espèces dormantes afin d’assurer un faible indice de polydispersité et par conséquent un meilleur contrôle de la morphologie [138, 147]. Dans la plupart des cas, l’augmentation de l’indice de polydispersité est due à une vitesse de polymérisation plus importante que celle de désactivation du radical en espèce dormante et également au phénomène de terminaison irréversible par transfert de l’halogène de la chaîne du polymère au complexe. Cependant, les réactions de terminaison par couplage de radicaux sont peu probables en ATRP grâce à l’effet de radical persistant. Un radical persistant est un radical dont la réactivité est fortement réduite en raison de son encombrement stérique important. Cette propriété est mise à profit en ATRP, où la faible réactivité des espèces radicalaires actives, combinée à leur faible concentration, rend les réactions de terminaison par couplage entre deux radicaux peu probables [147–149].

La constante de vitesse d’activation de l’espèce dormante dépend de nombreux paramètres : du rapport des concentrations en ligand et catalyseur métallique, de la nature du monomère, de l’amorceur, du ligand et du contre-ion, mais également de la polarité du solvant [150–157].

L’ATRP est sensible à l’oxygène qui réagit avec les espèces radicalaires en bout de chaîne. Elle aura malgré tout lieu en présence d’une petite quantité d’oxygène dissout dans la solution car il sera piégé par oxydation du catalyseur. Cela aura, néanmoins,

pour effet de réduire la vitesse de polymérisation puisque l'excès de catalyseur à l'état oxydé favorisera la désactivation des radicaux [158]. Deux solutions sont proposées pour éviter ce problème : soit l'ajout d'une certaine quantité d'agents réduisant l'étage d'oxydation du complexe catalytique oxydé, soit effectuer la polymérisation sous atmosphère protectrice avec un dégazage préalable de la solution [138, 139].

1.5.2 Avantages du système CuBr/PMDETA

Il est généralement admis que l'activité catalytique du complexe augmente avec la densité électronique du métal de transition puisque la formation du radical passe par le transfert d'un électron du métal de transition à l'halogénure. Des ligands donneurs d'électrons ont tendance à favoriser la formation de la forme oxydée du métal de transition et accélère donc la polymérisation. La vitesse de désactivation doit toutefois être très rapide, sous peine d'un faible contrôle sur le poids moléculaire et l'indice de polydispersité. L'utilisation d'un métal de transition dont l'état réduit est plus stable que l'état oxydé diminue la concentration en espèces radicalaires actives, en favorisant la réaction de désactivation par rapport à celle d'activation (et par conséquent un indice de polydispersité plus faible). En outre, le complexe métallique employé doit répondre à différents critères pour être considéré comme un catalyseur d'ATRP efficace [133, 134, 138, 139, 150, 155] :

- Il doit être capable de subir une oxydation.
- Le nombre de coordination du métal de transition doit augmenter d'une unité lors de cette oxydation afin d'accueillir l'halogénure en tant que ligand supplémentaire.
- Le complexe doit réagir de façon sélective avec l'halogénure. En effet, il ne doit pas avoir d'affinité pour les radicaux alkyles ou les atomes d'hydrogène, sous peine d'observer des réactions de β -élimination ou de transfert.
- Le métal de transition ne doit pas être un acide de Lewis fort qui ioniserait l'amorceur en carbocation.

L'ATRP a été réalisée avec une grande variété de métaux de transition (Ti, Mo, Re, Fe, Ru, Os, Rh, Co, Ni, Pd). Parmi ceux-ci, les complexes catalytiques à base de cuivre se sont révélés les plus efficaces. L'ATRP au complexe de Cu (I) a été appliquée avec succès à plusieurs familles de monomères : styrènes, méthacrylates, acrylonitriles, ... [138, 139]. La plupart des catalyseurs au Cu sont composés de CuBr ou de CuCl avec des ligands azotés. La N,N,N',N',N''-pentaméthyl-diéthylène-triamine (PMDETA) est efficace pour la polymérisation du styrène, du méthacrylate et du méthacrylate de méthyle avec des indices de polydispersité faibles (1,1 – 1,4) et une vitesse de polymérisation plus importante qu'avec la 2,2'-bipyridine, de par une augmentation de la densité électronique autour de l'ion de Cu. Qui plus est, les complexes d'halogénure de Cu (I) et de 2,2'-bipyridine, nécessitant deux équivalents de ligands, sont également très peu solubles dans les milieux non polaires, ce qui nécessite le greffage de chaînes alkyles sur les ligands pour améliorer la solubilité du complexe [147, 158]. Au contraire, l'utilisation d'amines simples comme ligands pour le complexe au Cu (I) lors de l'ATRP possède de multiples avantages [152, 153, 159] :

- L'usage de ligands de type amines simples, solubilisant mieux le catalyseur, améliore le contrôle de la polymérisation puisque le complexe oxydé responsable de la désactivation du radical reste soluble.
- La plupart de ces amines simples sont moins chères, plus facilement disponibles et plus polyvalentes que les ligands dérivés de la 2,2'-bipyridine.
- L'utilisation d'amines polydentates permet de limiter la quantité requise (un équivalent est suffisant pour la PMDETA, deux sont nécessaires pour la 2,2'-bipyridine).
- Les complexes au Cu avec des amines simples comme ligands possèdent des potentiels d'oxydoréduction plus faibles. Cela a pour effet de déplacer l'équilibre dynamique vers la formation d'espèces actives et mène à des vitesses de polymérisation plus importantes.
- Le faible indice de polydispersité est interprété comme étant dû au plus faible encombrement stérique du complexe avec la PMDETA, ce qui facilite la réac-

tion de désactivation du radical (Figure 1.8 [160]).

- L'absence de liaisons π dans les amines simples permet l'obtention de complexes moins colorés.

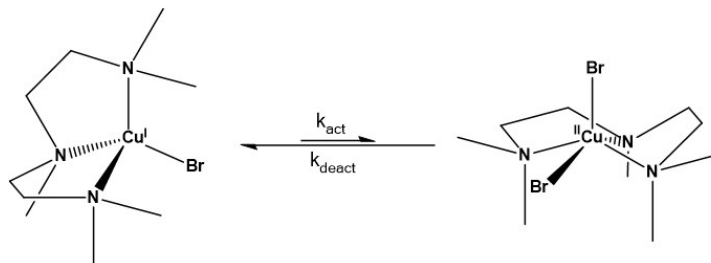


FIGURE 1.8 – Structures chimiques du complexe catalytique à base de N,N,N',N',N''-pentaméthyl-diéthylène-triamine (PMDETA) et de Cu à l'état réduit (tétraédrique) et à l'état oxydé (carré plan) [160].

Dans le cas de l'ATRP du méthacrylate de méthyle par un complexe au Cu (I), l'utilisation du CuBr donne de meilleurs indices de polydispersité que le CuCl. Le Br est plus efficace lors de l'étape de désactivation du radical [138, 139].

1.5.3 Similarité de structure entre l'amorceur et le monomère

Le rôle de l'amorceur en ATRP est la formation d'une espèce radicalaire active par rupture homolytique de la liaison carbone-halogène par réaction d'oxydoréduction avec le catalyseur métallique. Le choix du monomère dicte celui de l'amorceur [138, 139] :

- La structure du groupement alkyle de l'amorceur devrait être choisie la plus similaire possible à celle de l'espèce dormante, afin que la réactivité de la liaison carbone-halogène de l'amorceur soit la plus proche de celle de l'espèce dormante.
- L'amorceur doit posséder sur le carbone en α de la liaison carbone-halogène un groupement stabilisant le radical formé par effet inductif ou mésomère : carbonyle, aryle, allyle, halogénure, cyano, ...
- L'halogène de l'amorceur est généralement le même que celui du complexe catalytique. Cet halogène doit être capable de migrer rapidement et sélectivement de la chaîne en croissance vers le complexe métallique. Le Br et le Cl

sont les éléments les plus adaptés dans ce contexte.

Dans le cas de l'ATRP de monomères de type méthacrylate catalysée par le Cu(I)Br, un α -bromoester est généralement employé comme amorceur. En effet, il possède une haute similarité structurale avec les dérivés de type méthacrylate, ainsi qu'une meilleure vitesse de polymérisation que l' α -chloroester correspondant [138, 139].

1.5.4 Polymérisation ATRP amorcée en surface (SI-ATRP)

La SI-ATRP où l'amorceur de polymérisation est lié de manière covalente à la surface d'un substrat est une facette intéressante de l'ATRP. Les polymères obtenus adoptent une structure dite en brosse : la forte densité de greffage des chaînes de polymères oblige ces dernières à s'étirer perpendiculairement à la surface afin de minimiser les interactions stériques (Figure 1.9 (C) [26]).

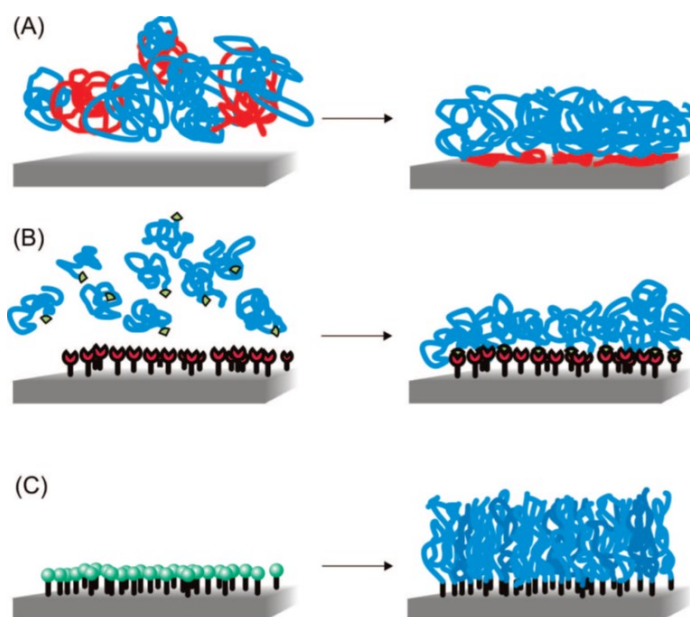


FIGURE 1.9 – Représentation schématique de l'obtention d'un polymère en brosse par physisorption (A), chimisorption (B) ou SI-ATRP (C) [26].

Synthétiser le polymère par SI-ATRP est plus avantageux que de physisorber (Figure 1.9 (A)) ou chimisorber (Figure 1.9 (B)) les chaînes de polymères à la surface après synthèse. En effet, l'encombrement stérique du polymère entrave la diffusion des chaînes et mène à des polymères en brosse de morphologie moins contrôlée. Le

second avantage offert par la synthèse de polymères par SI-ATRP est la formation d'un lien covalent entre le polymère et la surface augmentant la résistance du film à la délamination suite à un stress mécanique, chimique ou physique. Le troisième avantage de la SI-ATRP est l'orientation perpendiculaire des chaînes de polymère en croissance qui réduit aussi la possibilité pour les radicaux d'effectuer des réactions de terminaisons ; la probabilité que deux chaînes adjacentes soient activées simultanément est très faible et la recombinaison de deux radicaux non adjacents est rendue impossible à cause des liaisons covalentes entre les chaînes de polymère et la surface du substrat [32, 161].

Depuis son commencement, la SI-ATRP a été réalisée sur un grand nombre de type de substrats différents tels que : la silice [162, 163], le verre [164–166], le quartz [167], les métaux [21, 22, 42, 71, 144, 161, 168, 169, 169–181], les oxydes métalliques [8, 32, 130, 182–189], les alliages [36, 37, 110, 124, 190–193], des nanotubes de bore [194], les nanotubes de carbone [195–197], le graphène [198], ...

Une multitude de polymères dits biocompatibles ont également été synthétisés par SI-ATRP : PS [26, 110, 130, 171, 173, 190], PMMA [17, 110, 144, 171, 184, 198–201], PBMA [17], POEGMA [9, 48, 174, 181], PHEMA [8, 19, 21–23, 31, 40, 48, 144, 145, 169, 174, 181, 202–205], PMPC [9, 10, 30–32, 34, 36, 37, 40, 41, 45, 47–49, 175, 185, 187, 191, 206–210], ...

1.6 Dépôt de multicouches de polyélectrolytes par la technique des Layer-by-Layer (LbL)

1.6.1 Les polyélectrolytes

Un polyélectrolyte peut être défini comme : "une macromolécule dans laquelle une partie substantielle des unités consécutives ont des groupes ionisants, ioniques ou les deux" [211]. Les polyélectrolytes peuvent être classés de différentes manières en fonction de leurs charges (anioniques, cationiques, amphotères), de leurs natures (naturelles ou synthétiques), de leurs propriétés physico-chimiques (hydrophiles ou hydrophobes) mais également en fonction de leurs forces de dissociation (faibles ou fortes).

Différents paramètres peuvent faire varier la conformation des polyélectrolytes. De cette manière, ces derniers peuvent aussi bien se retrouver sous la forme d'une chaîne linéaire ou sous la forme d'une pelote statistique repliée sur elle-même [212–216] (Figure 1.10) :

- La nature du polyélectrolyte.
- La longueur du polyélectrolyte (et donc de sa masse molaire) : au plus la chaîne sera longue, au plus la probabilité de repliement sera importante.
- La densité de charge : une densité de charge importante favorisera les répulsions électrostatiques et une conformation linéaire de la chaîne.
- La taille et la quantité de contre-ions présents : l'incorporation de tels contre-ions peut influencer les interactions polyanions-polycations.
- Le pH : une variation de pH peut induire une variation de la densité de charges par protonation ou déprotonation de fonctions acide-base.
- Les interactions intramoléculaires : favorisant de manière plus ou moins importante le repliement de la chaîne sur elle-même.

Deux des polyélectrolytes les plus connus et étudiés dans la littérature sont le chitosan et l'alginate.

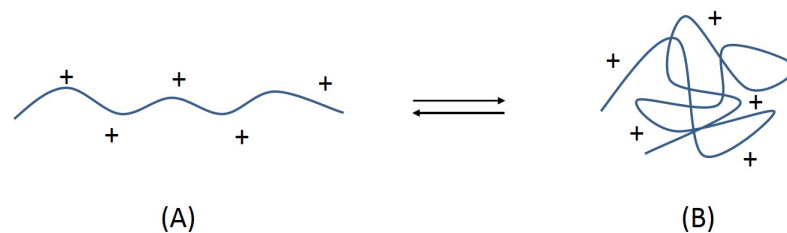


FIGURE 1.10 – Représentation schématique de la conformation d'un polyélectrolyte sous la forme d'une chaîne linéaire (A) ou d'une pelote (B).

Le chitosan

Le chitosan est un polysaccharide linéaire semi-cristallin, composé de sous-unités D-glucosamine et N-acétyl-D-glucosamine, issu de la déacétylation partielle de la chitine (provenant en grande partie des carapaces des crustacés) en milieu alcalin ou à l'aide d'une enzyme telle que la chitine déacétylase (Figure 1.11). La présence d'un nombre relativement important de fonctions amines assure le caractère cationique du chitosan. En effet, lorsque ces fonctions amines se retrouvent protonées, celles-ci permettent des interactions électrostatiques avec d'autres polyélectrolytes chargés négativement (tel que l'alginate) [217–219].

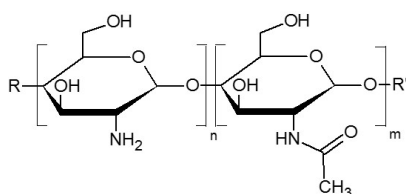


FIGURE 1.11 – Structure chimique du chitosan.

Le chitosan est à ce jour connu dans le domaine biomédical de par ses propriétés de biocompatibilité, de biodégradabilité, de non toxicité [220, 221] et d'agent chélatant de différents cations métalliques (tels que le Cu^{2+} , Zn^{2+} et le Fe^{2+}) [222]. De par ces nombreuses propriétés adaptées au domaine biomédical, le chitosan se retrouve dans l'élaboration de biofilms [223], de biocapteurs [224], la croissance de l'adhésion cellulaire [225], le stockage et le relargage de médicaments [226, 227], la reconstruction osseuse [219], ...

L'inconvénient majeur du chitosan est sa faible solubilité en milieu aqueux, ce qui peut être problématique dans le cadre d'applications biomédicales. En effet, le chitosan étant considéré comme une base faible (de par le pKa de la fonction amine autour de 6,5), la rendant insoluble en milieu neutre ou basique. Un travail en milieu acide, permet d'améliorer la solubilité du chitosan par l'augmentation des répulsions interchaînes suite à l'apport de charges positives [228, 229].

L'alginate

L'alginate est un polysaccharide anionique linéaire d'acide D-mannuronique (bloc G) et d'acide L-guluronique (bloc M) issus d'algues brunes ou de productions bactériennes [230, 231] (Figure 1.12).

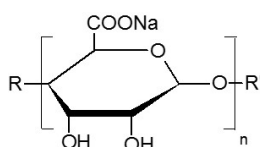


FIGURE 1.12 – Structure chimique de l'alginate de sodium.

Ces résidus sont disposés de manière aléatoire le long de la chaîne de différentes manières : soit des blocs simples (GG ou MM), soit des blocs mixtes (GM ou MG). L'agencement de ces blocs confère une structure déterminée à la chaîne et peut influencer les propriétés physico-chimiques. En effet, les blocs MM auront tendance à linéariser et assouplir la chaîne alors que les blocs GG et GM favoriseront au contraire des repliements et la rigidification de la chaîne [230, 232, 233] (Figure 1.13 [234]).

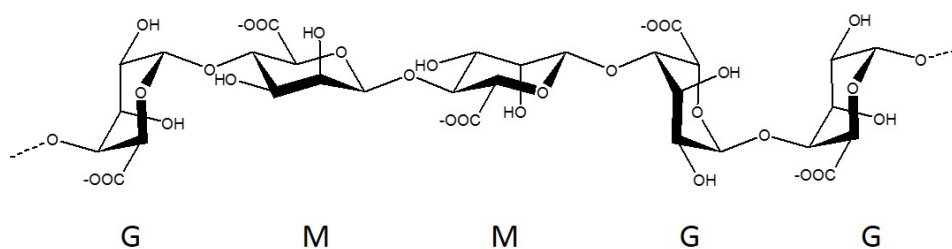


FIGURE 1.13 – Structure chimique de l'alginate de sodium en différents blocs simples (GG ou MM) et mixtes (GM ou MG) [234].

A l'instar du chitosan, l'alginate possède des propriétés biologiques intéressantes telles que la biocompatibilité, la biodégradabilité, sa capacité à agir également comme agent chélatant de différents cations métalliques (tels que le Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} et le Sr^{2+}) et de différentes toxines [230, 235, 236]. Il est donc normal de le retrouver dans des domaines d'applications biomédicales comme la régénération cellulaire, la réparation osseuse et aussi le stockage et le relargage de médicaments [233].

L'alginate a également fait l'objet de nombreuses études visant à exploiter la réactivité de ses deux groupements fonctionnels (alcool et acide carboxylique) afin de former des dérivés avec des caractéristiques particulières. Des réactions d'oxydation [237], de sulfatation [238], de copolymérisation [239], d'esterification [240], d'amidation [241], de phosphorylation [242], ... sont reprises dans la littérature.

Contrairement au chitosan, l'alginate est complètement soluble en milieu aqueux [230, 231], ce qui est un avantage dans le domaine des applications biomédicales.

1.6.2 La technique des Layer-by-Layer (LbL)

La modification des surfaces par la technique des LbL a été mise en place par G. Decher en 1992. Cette technique repose sur sa simplicité de mise en oeuvre. En effet, elle consiste en un dépôt de couches successives de polyélectrolytes interagissant principalement par des interactions électrostatiques entre elles [243, 244]. Cette technique est à ce jour utilisée dans l'élaboration de matériaux tels que les biomatériaux [245], les biocapteurs [246], les matériaux photoniques [247], les revêtements contre la corrosion [248], le relargage de molécules médicamenteuses [226, 227, 233, 249], ...

Une des méthodes les plus courantes pour former ces LbL est la méthode du "dip coating" qui consiste à réaliser une succession d'étapes d'immersions du substrat dans les solutions de polyélectrolytes avec une étape de rinçage entre chaque immersion (Figure 1.14 [250]). D'autres techniques telles que le "spin-coating" et le "spray-coating" peuvent être utilisées pour former des LbL [251, 252].

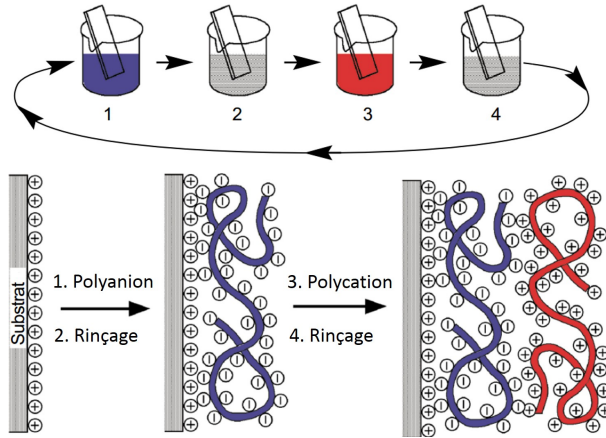


FIGURE 1.14 – Représentation schématique de la technique des Layer-by-Layer [250].

Afin de maximiser l'adhésion de la première couche de polyélectrolyte, une fonctionnalisation préalable de la surface du substrat avec un promoteur d'adhésion chargé est généralement nécessaire. Cette étape permet d'apporter une densité de charge en surface afin de maximiser les interactions électrostatiques avec la première couche de polyélectrolyte. Le polyéthylène imine (PEI) a souvent été utilisé à cet effet dans la littérature [253, 254]. Cependant, les travaux de C. Brunot ont démontré que le PEI s'avère être un composé potentiellement cytotoxique [255]. C'est un fait important à prendre en considération. Sachant que le chitosan et l'alginate peuvent être dégradés sous l'action d'enzymes, le PEI pourrait devenir accessible s'il est utilisé en tant que promoteur d'adhésion. Les applications visées dans le cadre de ce travail étant d'ordre biomédical, l'utilisation de nouveaux promoteurs d'adhésions s'avère être une nécessité.

Au cours de ces dernières années, des LbL de différents polyélectrolytes ont été réalisés sur différents substrats : Al [248], Au [256–258], carbone vitreux [259], cellulose [260, 261], nanotubes de carbone [262], Ni [121], Nitinol [263–265], opale inverse (à base de particules colloïdales de polystyrène et de polyuréthane) [266], Phynox [123], polymères [267–270], quartz [271], verre [272–274], ...

1.7 Les sels de diazonium

Les sels de diazonium, et plus particulièrement les sels de diazonium aromatiques (Figure 1.15), sont des composés organiques fréquemment utilisés dans la modification de surface en vue d'apporter de nouvelles propriétés. Ce sont des composés également fortement utilisés dans la synthèse de dérivés phényles [275].

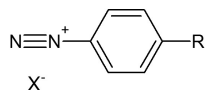


FIGURE 1.15 – Structure chimique générale d'un sel de diazonium aromatique.

1.7.1 Synthèse des sels de diazonium

La synthèse des sels de diazonium se fait par réaction dite de diazotation décrite pour la première fois par P. Grieffs en 1858 [276]. Cette synthèse peut être réalisée à partir d'une espèce aminée en présence d'un agent nitrosant. L'aniline est souvent utilisée avec pour agent nitrosant l'ion nitrosonium généré *in situ* à partir du NaNO_2 et d'une source externe de protons. La réaction de diazotation est basée sur l'attaque nucléophile de l'amine sur l'agent nitrosant pour former une nitrosamine. Par tautomérisation, cette dernière devient un diazénol, qui après déshydratation du groupement hydroxyde protoné, forme le diazonium [277] (Figure 1.16).

Suite à la grande réactivité des sels de diazonium, ceux-ci sont difficiles à isoler, à stocker et tendent à perdre le groupement $-\text{N}_2^+$ sous forme de N_2 . Pour contre-carrer cette problématique, la synthèse des sels de diazonium de manière *in situ*, directement dans le milieu de modification, semble être judicieux [265, 278–280].

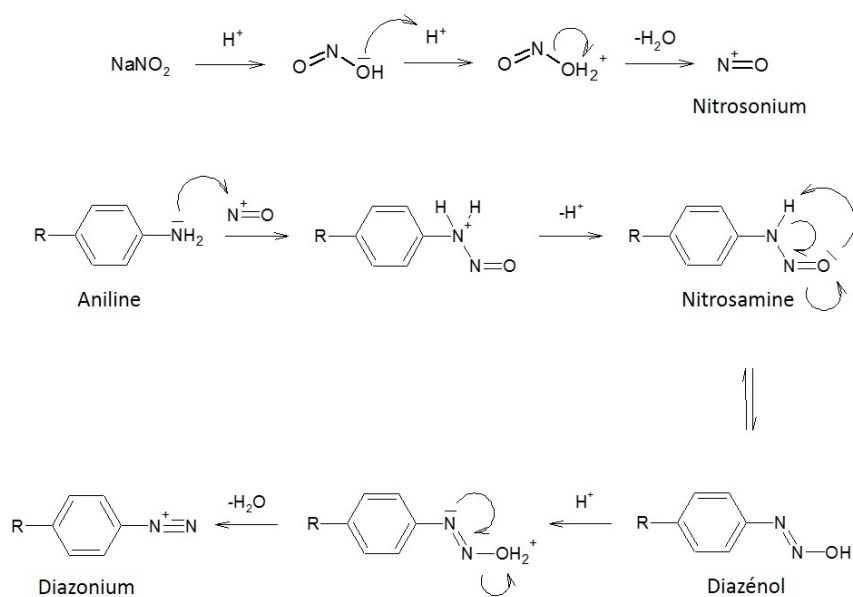


FIGURE 1.16 – Mécanisme de formation des sels de diazonium.

1.7.2 Greffage des sels de diazonium

La réaction de greffage entre un sel de diazonium et une surface se réalise de manière homolytique suite à la perte du groupement diazonium par réduction (Figure 1.17). Cependant, la dédiazotation du cation diazonium peut se réaliser également de manière hétérolytique menant à la formation d'un carbocation. Cette discussion sur l'exactitude du mécanisme impliqué dans le greffage des sels de diazonium fait toujours polémique [278, 281, 282].

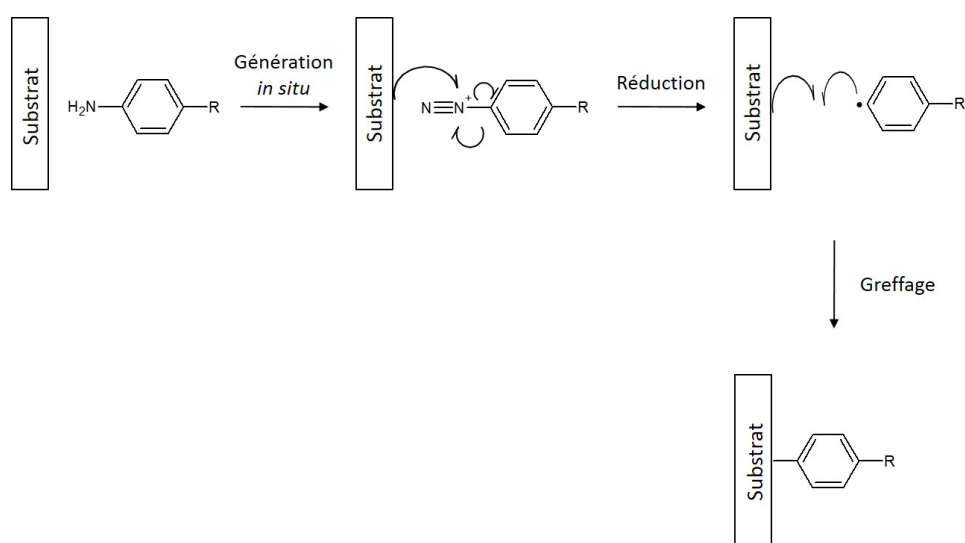


FIGURE 1.17 – Représentation schématique de la génération *in situ*, de la réduction et du greffage d'un sel de diazonium sur un substrat.

De par leur grande réactivité, les sels de diazonium peuvent se greffer sur des surfaces de différentes manières : par une liaison carbone-métal (cas idéal), par un pont diazo ou par le greffage du diazénol intermédiaire. Qui plus est, dans le cas des sels de diazonium aromatiques, lorsque les positions en ortho et en para ne sont pas substituées, des greffages sur ces positions sont également possibles par liaison carbone-carbone ou par pont diazo [283, 284] (Figure 1.18).

Au cours de ces dernières années, la modification de surfaces par greffages de sels de diazonium a été étudiée sur un grand nombre de substrats : Au [285–294], carbone et carbone vitreux [291, 293, 295], Co [285], Cu [285, 296, 297], Fe [298, 299], graphène [198, 300], ITO [291, 301, 302], nanotubes de carbone [197, 303–306], Ni [280, 282, 285, 307–310], Nitinol [210, 265], PMMA [311], Si [312], Pt [285], Ti [313], Zn [285], ... Cependant très peu de travaux concernant le greffage de ces sels de diazonium sur métaux oxydables par génération *in situ* de ces sels ont été publiés [265, 280, 282, 296].

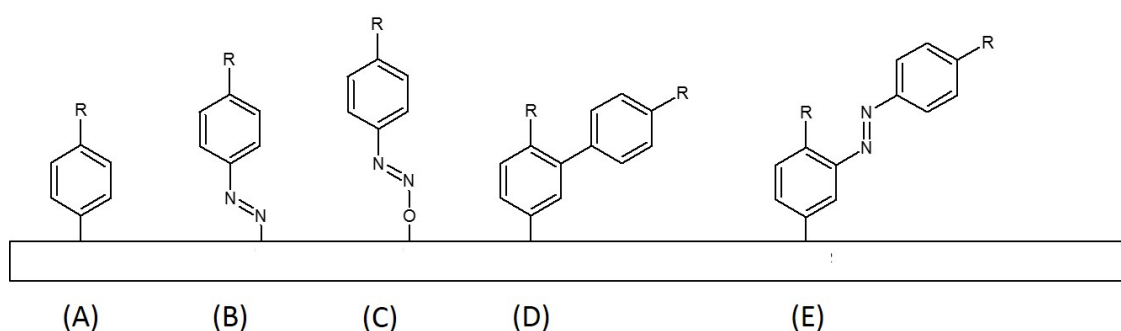


FIGURE 1.18 – Représentation schématique des différents modes de greffage des sels de diazonium sur un substrat : cas idéal (A), par pont diazo (B), par greffage d'un diazénol intermédiaire (C), par multicouche *via* une liaison C–C (D) ou un pont diazo (E).

Chapitre 2

Objectifs et stratégie

2.1 Objectifs

L'objectif principal de cette thèse est de maximiser le caractère hydrophile de notre substrat de choix, le Phynox, en vue d'améliorer le caractère anti-thrombogène de ce matériau. Cependant, nous nous intéresserons uniquement au développement et à la caractérisation de différents revêtements hydrophiles selon différentes méthodes et non pas à l'évaluation biologique de ces revêtements. Les avantages et inconvénients de chacune des méthodes proposées dans la stratégie seront évalués et comparés.

Un tout autre objectif non négligeable est également de maximiser la résistance à la corrosion des substrats de Phynox. En effet, en augmentant l'hydrophilicité des substrats de Phynox, une fois mis en contact avec le milieu sanguin, ceux-ci seront d'autant plus sujets à une mise en présence de sels (présent dans le sang) pouvant présenter un certain caractère corrosif. Le bénéfice obtenu par un revêtement plus hydrophile ne doit pas être contrebalancé par une dégradation du matériau suite à une corrosion facilitée.

2.2 Stratégie

La stratégie scientifique se déclinera en 3 étapes qui peuvent être résumées de la manière suivante :

1. La synthèse de nouvelles molécules organiques bifonctionnelles de type $Y - \text{espaceur} - X$. La synthèse des dérivés acides phosphoniques est détaillée dans les annexes (la RMN sera utilisée pour s'assurer de l'efficacité de la synthèse et de la pureté des molécules obtenues) tandis que la génération du diazonium est réalisée *in situ* tel que décrit dans le protocole de préparation des substrats.
2. La modification et la caractérisation des substrats de Phynox par l'ensemble des molécules d'intérêt (synthétisées ou commerciales). Une fois les molécules d'intérêt synthétisées, leur greffage sur des substrats de Phynox, sera entrepris. La caractérisation des films moléculaires sera réalisée à l'aide de différentes

techniques : XPS, ATR, techniques électrochimiques (CV et LSV), angles de contact et ellipsométrie.

3. La mise en place de revêtements hydrophiles sur les substrats de Phynox. Comme expliqué dans les généralités et les objectifs, le point crucial de cette étude est de maximiser l'hydrophilicité du Phynox. Mise à part la modification de la fonction terminale $-Y$ avec des fonctions hydrophiles, les différentes molécules greffées peuvent également servir de plate-forme pour des post-réactions avec différents greffons hydrophiles. Les techniques de caractérisation sont analogues au point précédent.

La première étape est donc la synthèse de nouvelles molécules organiques bi-fonctionnelles de types $Y - \text{espaceur} - X$ (avec $-X = -\text{PO}(\text{OH})_2$, $-\text{PO}(\text{ONH}_4)_2$, $-\text{N}_2^+$; $-Y = -\text{CH}_3$, $-\text{Br}$, $-\text{COOMe}$). L'ensemble des molécules (synthétisées ou commerciales) ainsi que leurs abréviations utilisées pour la modification des substrats de Phynox est repris ci-dessous (Figure 2.1), elles sont classées en 3 familles (ce classement sera justifié dans la suite de ce manuscrit).

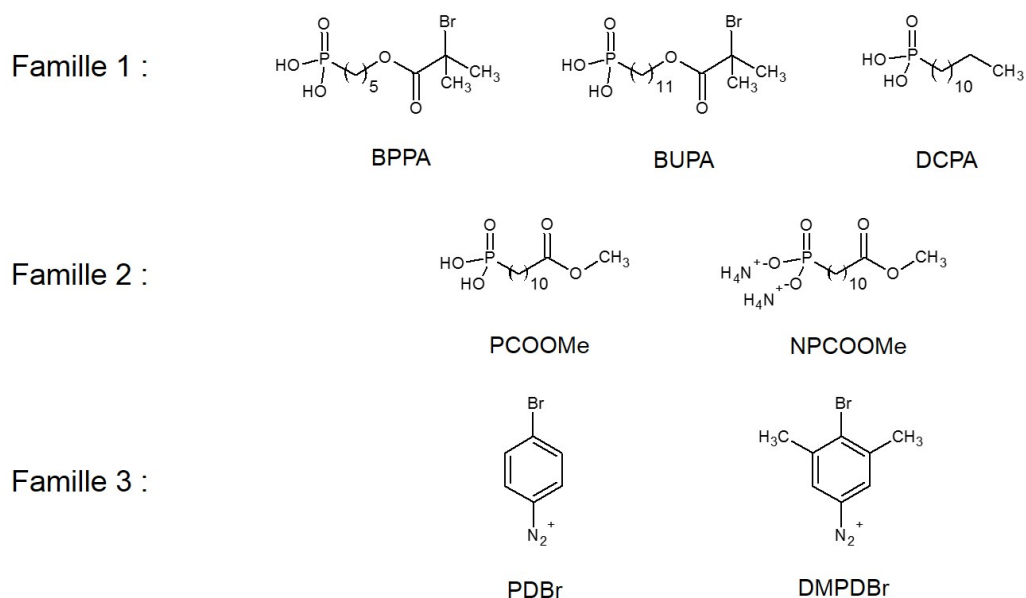


FIGURE 2.1 – Structures chimiques et abréviations des molécules utilisées pour la fonctionnalisation des substrats de Phynox.

La seconde étape consiste en la modification et caractérisation des substrats de Phynox par les molécules d'intérêts (Figure 2.1). La première famille de molécules (BPPA, BUPA et DCPA) aura un double rôle. D'une part le BPPA et le BUPA joueront le rôle d'amorceur pour la polymérisation ATRP. L'influence de la longueur de la chaîne alcane entre le BPPA et le BUPA sur la qualité de la monocouche formée sera mise en évidence. D'autre part, le DCPA, par la formation de monocouches mixtes avec le BUPA, sera envisagé pour améliorer la résistance à la corrosion par sa chaîne alcane hydrophobe sans pour autant influencer l'hydrophilicité finale ni empêcher toute post-réaction. La seconde famille de molécules (PCOOMe et NP-COOMe) permettra de mettre en avant une toute autre méthode de modification ultérieure des substrats, notamment par la technique dite de Layer-by-Layer. Ces molécules serviront de promoteur d'adhésion pour le dépôt de la première couche de polyelectrolyte. Une comparaison du greffage entre l'acide phosphonique et le phosphonate d'ammonium sera réalisée. La dernière famille de molécules (PDBr et DMPDBr) favorisera une toute autre approche pour la modification de substrat de Phynox : l'électrogreffage de sels de diazonium. L'influence des groupements méthyles du DMPDBr par rapport au PDBr sur la qualité de l'électrogreffage sera mis en avant. Au terme de cette série de modifications, une première comparaison pourra être faite entre le greffage d'acides phosphoniques (ou ses dérivés) et l'électrogreffage de sels de diazonium. L'ensemble de ces modifications permettra de réaliser une série de post-modifications et d'en évaluer les avantages et inconvénients ainsi que l'influence des différentes molécules d'intérêts sur ces post-réactions.

L'étape finale consiste en la mise en place et l'adhésion de greffons sur les substrats de Phynox modifiés. L'ensemble des greffons utilisés en vue de développer des revêtements hydrophiles est repris ci-dessous (Figure 2.2).

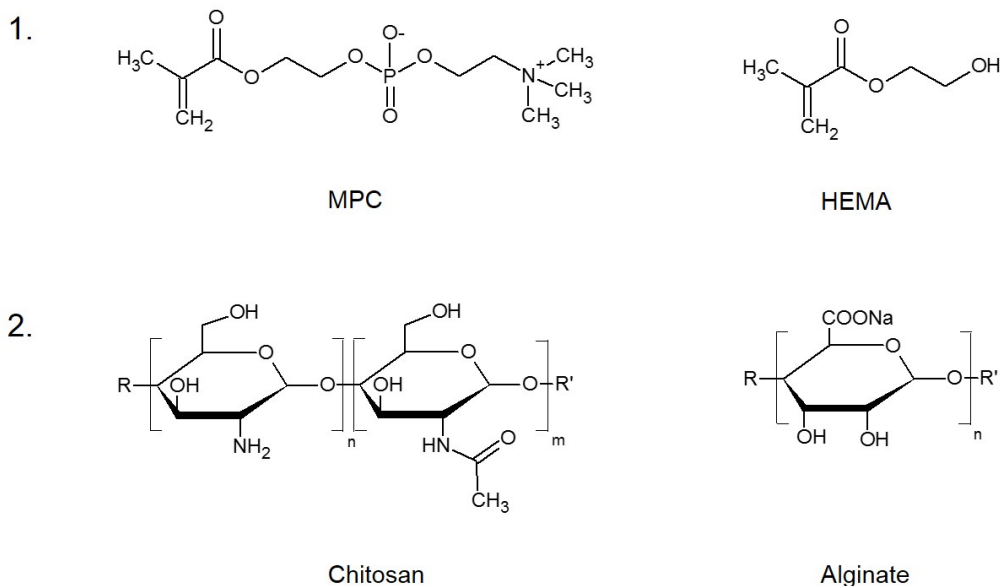


FIGURE 2.2 – Structures chimiques et abréviations des greffons utilisés pour le développement de revêtements hydrophiles sur substrats de Phynox modifiés.

A partir des substrats modifiés par le BUPA de la première famille de molécules, la (co)polymérisation SI-ATRP de polymères hydrophiles sera réalisée. Le PMPC et le PHEMA seront les polymères d'intérêt et leurs capacités à former des (co)polymères hydrophiles à la surface tout en améliorant la résistance à la corrosion seront étudiées. La polymérisation SI-ATRP du MPC sera également réalisée sur les substrats de Phynox modifiés par la troisième famille de molécules (PDBr et DMPDBr). Ceci permettra de compléter la comparaison entre la technique d'électrogreffage et de greffage par immersion et l'influence sur des post-réactions. Finalement, concernant la deuxième famille de molécules (PCOOMe et NPCOOMe), différentes méthodes seront mises en avant pour déposer la première couche d'électrolyte : soit par hydrolyse dans le but de favoriser les réactions électrostatiques ; soit par réaction d'amidation pour créer un lien covalent entre le substrat et la première couche d'électrolyte. Le choix du chitosan et de l'alginate a été fait comme polyélectrolytes.

Au final, trois grandes techniques : la polymérisation SI-ATRP, l'électrogreffage et la technique des Layer-by-Layer seront mises en place pour développer des revêtements hydrophiles. Chacune de ces techniques, à chaque étape du processus, sera étudiée et comparée aux autres techniques. Les avantages et inconvénients seront mis en avant. Une représentation schématique de la stratégie scientifique mise en place est reprise ci-dessous (Figure 2.3).

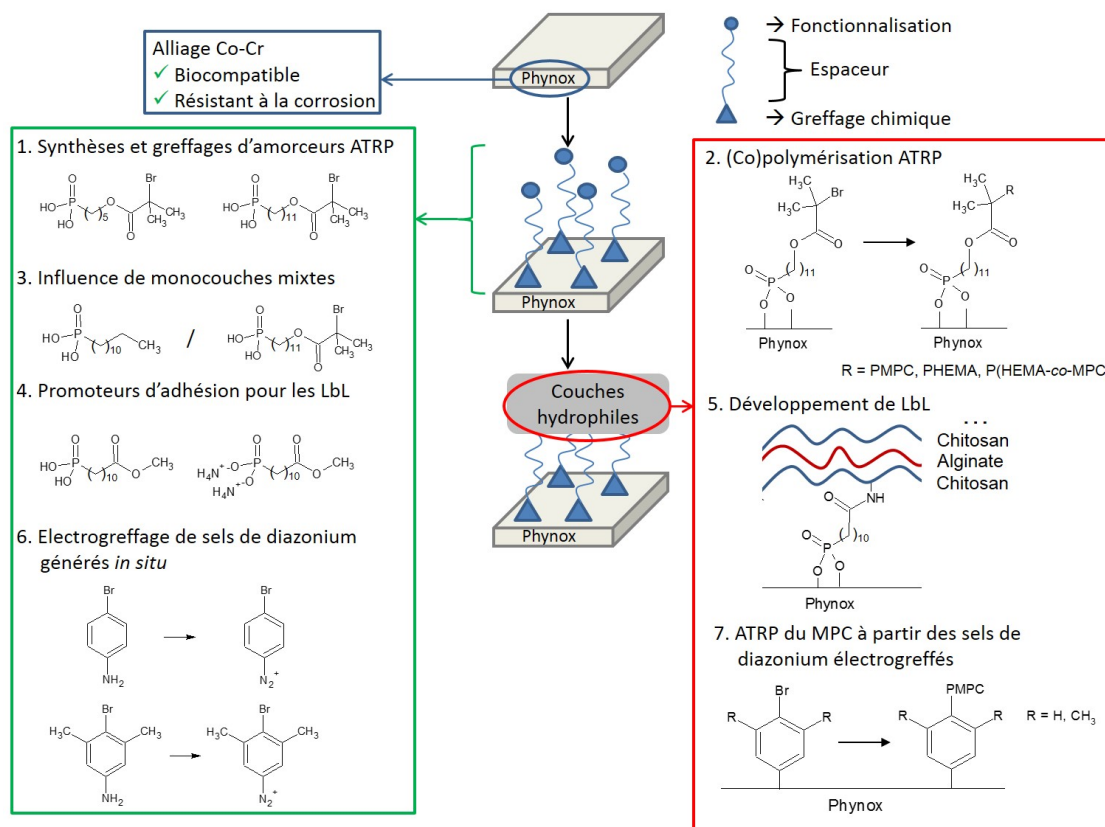


FIGURE 2.3 – Représentation schématique de la stratégie scientifique mise en place.

Chapitre 3

Protocoles de préparation des substrats

3.1 Prétraitements des substrats

Chaque substrat de Phynox subit un prétraitement avant toute autre modification. Dans un premier temps, les substrats sont polis mécaniquement (à l'aide d'une polisseuse Buehler Automet 250/EcoMet 300) sur papier de carbure de silicium (P800 et P1200 successivement) et ensuite à l'aide de suspension diamantée de granulométrie successives (9, 3 et 1 μm).

A la suite de cette étape de polissage, les substrats sont rincés à l'eau ultra-pure et à l'éthanol absolu, passés au bain de sonication dans l'éthanol absolu pendant 15 min puis séchés sous un flux d'azote.

Afin d'obtenir une surface exempte de contaminations, les substrats sont traités par UV-ozone durant 30 min puis sont immergés et soumis aux ultrasons dans l'éthanol absolu pendant 15 min. Ils sont ensuite copieusement rincés à l'éthanol et séchés sous un flux d'azote.

A la fin de cette série de prétraitements, les substrats sont directement utilisés pour toutes autres modifications (décrites dans les points suivants).

3.2 Greffage des acides phosphoniques et leurs dérivés

3.2.1 Greffage du BPPA et du BUPA

Après la série de prétraitements, le greffage du BPPA et du BUPA est réalisé par immersion des substrats de Phynox dans une solution 1 mM dans l'éthanol absolu pendant 24 h, dans le noir à température ambiante.

Les substrats modifiés sont ensuite rincés copieusement à l'éthanol absolu, passés au bain de sonication dans l'éthanol absolu pendant 15 min puis séchés sous flux d'azote.

3.2.2 Greffages des monocouches mixtes

L'élaboration des monocouches mixtes sur les substrats de Phynox est réalisée à partir de deux solutions mères 1 mM dans l'éthanol absolu de BUPA et de DCPA. La proportion en volume de chacune de ces solutions mères dans la solution d'immersion varie de 0 % à 100 % par pas de 25 %. Les substrats sont immergés pendant 24 h, dans le noir à température ambiante.

Les substrats modifiés sont ensuite rincés copieusement à l'éthanol absolu, passés au bain de sonication dans l'éthanol absolu pendant 15 min puis séchés sous flux d'azote.

3.2.3 Greffages du PCOOMe et du NPCOOMe

Le greffage du PCOOMe et du NPCOOMe est réalisé par immersion des substrats de Phynox dans une solution aqueuse 1 mM pendant 17 h soit à température ambiante, soit à 90 °C.

Après immersion, les substrats modifiés sont rincés copieusement à l'eau, passés au bain de sonication dans l'eau ultra-pure pendant 15 min puis séchés sous flux d'azote.

3.3 Electrogreffages des sels de diazonium

L'électrogreffage et la génération *in situ* des sels de diazonium PDBr et DMPDBr ont été réalisés à partir des dérivés anilines correspondants (la 4-bromoaniline et la 4-bromo-3,5-diméthylaniline respectivement). A une solution aqueuse 5 mM de dérivé aniline (la 4-bromoaniline ou la 4-bromo-3,5-diméthylaniline) en solution LiClO_4 0,1 M sont ajoutés 3 équivalents de NaNO_2 (15 mM) et 2 équivalents de HClO_4 70 %. La solution est laissée sous agitation pendant 15 min et dégazée sous flux d'azote. L'électrogreffage est réalisé par voltampérométrie cyclique dans une cellule électrochimique à 3 électrodes avec un substrat de Phynox comme électrode de travail (aire contrôlée de 1 cm^2), un feuillet de platine comme contre électrode et

une électrode au calomel saturé comme électrode de référence. Le potentiel est balayé de 0,5 V à -1,0 V pendant 10 cycles à une vitesse de balayage de 50 mV.s⁻¹.

Après modifications, les substrats sont rincés copieusement à l'éthanol absolu, passés au bain de sonication dans l'éthanol absolu pendant 15 min puis séchés sous flux d'azote.

3.4 (Co)polymérisations SI-ATRP du MPC et de l'HEMA

3.4.1 Homopolymérisations du MPC et de l'HEMA

L'homopolymérisation du MPC est réalisée selon la procédure suivante : 10 mL d'eau ultra-pure, 52 mg de PMDETA (30 mM) et 0,50 g (0,17 M) de MPC sont ajoutés dans un ballon sous atmosphère d'argon. La solution est ensuite désaérée 5 fois selon la méthode de "freeze-pump-back-filling" avec de l'argon. Les substrats de Phynox modifiés par le BPPA ou le BUPA sont ensuite immergés dans la solution, le tout sous agitation pendant 1 h à 90 °C. Après polymérisation, les substrats sont rincés au bain de sonication pendant 15 min dans le méthanol et 5 min dans le THF. Finalement, les substrats sont copieusement rincés avec du méthanol dans le but de retirer toutes traces de polymère non impliqué dans le processus de polymérisation.

L'homopolymérisation de l'HEMA est réalisée selon la même procédure que celle du MPC à l'exception que 0,22 g (0,17 M) d'HEMA a été utilisé à la place du MPC dans le ballon.

3.4.2 Copolymérisations bloc et statistique du MPC et de l'HEMA

La copolymérisation bloc a été réalisée en suivant la même procédure que pour les homopolymères mais en deux étapes successives : après la polymérisation de l'HEMA, les substrats sont immergés dans un nouveau milieu réactionnel pour réaliser la polymérisation du MPC. La copolymérisation bloc a été réalisée avec différents rapports molaires de HEMA/MPC : 1/1 (0,22 g et 0,50 g, respectivement) ; 2/1 (0,22 g et 0,25 g, respectivement) et 4/1 (0,22 g et 0,12 g, respectivement). Après polymérisation, les substrats sont rincés au bain de sonication pendant 15 min dans le méthanol et 5 min dans le THF. Finalement, les substrats sont copieusement rincés avec du méthanol dans le but de retirer toutes traces de polymère non impliqué dans le processus de polymérisation.

La copolymérisation statistique du MPC et de l'HEMA est réalisée selon la procédure suivante : 10 mL d'eau ultra pure, 52 mg de PMDETA (30 mM), le MPC et l'HEMA sont ajoutés dans un ballon sous atmosphère d'argon. Différents rapports molaires de HEMA/MPC ont été utilisés : 1/1 (0,22 g et 0,50 g, respectivement) ; 2/1 (0,22 g et 0,25 g, respectivement) et 4/1 (0,22 g et 0,12 g, respectivement). La solution est ensuite désaérée 5 fois selon la méthode de "freeze-pump-back-filling" avec de l'argon. Les substrats de Phynox modifiés par le BPPA ou le BUPA sont ensuite immergés dans la solution, le tout sous agitation pendant 1 h à 90 °C. Après polymérisation, les substrats sont rincés au bain de sonication pendant 15 min dans le méthanol et 5 min dans le THF. Finalement, les substrats sont copieusement rincés avec du méthanol dans le but de retirer toutes traces de polymère non impliqué dans le processus de polymérisation.

3.5 Dépôt de multicouches de polyélectrolytes

Le dépôt de la première couche de polyélectrolyte (couche de chitosan) est déposée soit par interactions électrostatiques entre le chitosan et les substrats de Phynox modifiés (après hydrolyse de la fonction ester terminale de la molécule greffée sur le Phynox), soit par réaction d'amidation entre la fonction ester terminale de la molécule greffée et les fonctions amines présentes dans la structure du chitosan.

3.5.1 Dépôt de la première couche par hydrolyse de la fonction ester terminale

L'hydrolyse de la fonction ester terminale est réalisée en immergeant les substrats de Phynox modifiés dans une solution aqueuse de NaOH de pH = 11 pendant 2 h à 90 °C. Les substrats sont ensuite copieusement rincés avec de l'eau ultra-pure et séchés sous flux d'azote.

Après hydrolyse, les substrats de Phynox modifiés sont directement immergés dans une solution aqueuse 0,1 % en masse en chitosan à pH = 4 (ajusté à l'aide d'acide acétique 1 M) pendant 30 min.

3.5.2 Dépôt de la première couche par amidation

La réaction d'amidation entre la fonction ester terminale et les fonctions amines du chitosan est réalisée en immergeant les substrats de Phynox modifiés dans une solution de chitosan (tel que décrit au point précédent) pendant 1 h. Le système est chauffé soit de manière conventionnelle à 75 °C, soit par chauffage par induction (tel que décrit dans les annexes).

3.5.3 Tests de désorption de la première couche

Les substrats de Phynox modifiés après le dépôt de la première couche de polyélectrolyte (par interactions électrostatiques ou par réaction d'amidation) sont soumis à un test de désorption en vue d'évaluer la force relative d'une liaison ionique par

rapport à une liaison covalente. Les tests de désorption sont réalisés par immersion des substrats dans 20 mL d'une solution aqueuse de pH 3,6 (ajusté à l'aide d'HCl 0,1 M) sous sonication pendant 3 h. Les substrats sont ensuite copieusement rincés avec de l'eau ultra-pure et séchés sous flux d'azote. Ces conditions sont issues des travaux de L. F. Zemljic [314].

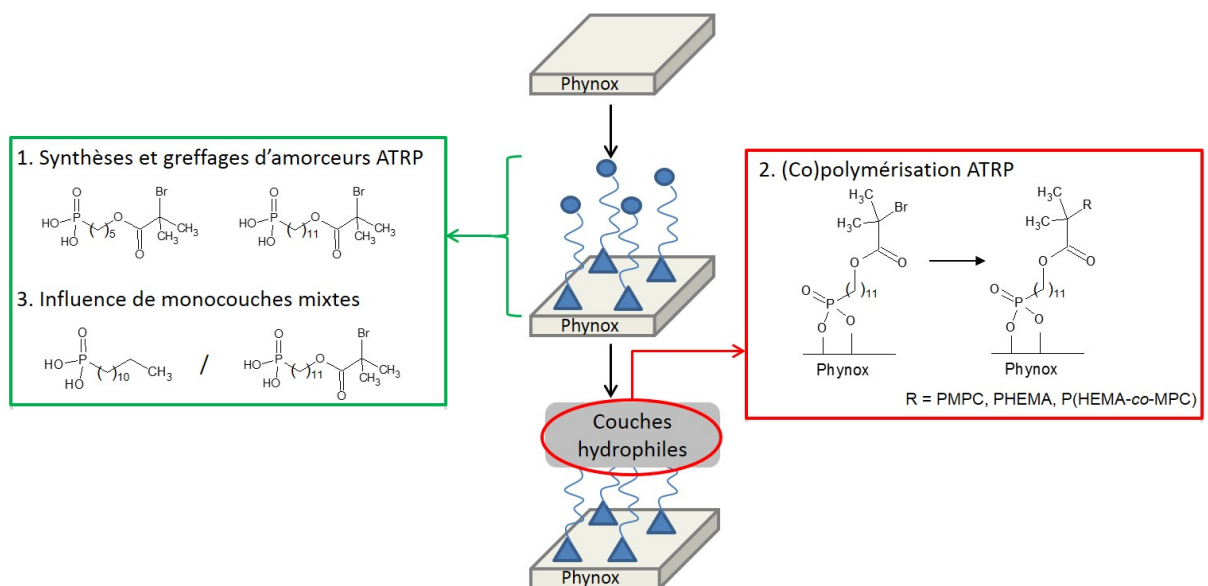
3.5.4 Dépôt de couches successives

Après le dépôt de la première couche de chitosan, d'autres couches successives d'alginate et de chitosan sont déposées par immersion en solution aqueuse pendant 30 min. Après chaque dépôt de couche de polyelectrolyte, les substrats de Phynox modifiés sont rincés copieusement avec de l'eau ultra-pure et séchés sous flux d'azote.

L'alginate est déposé à partir d'une solution aqueuse 0,1 % en masse d'alginate de sodium sans ajustement du pH. Le chitosan est déposé à partir d'une solution aqueuse 0,1 % en masse en chitosan à $\text{pH} = 4$.

Chapitre 4

Développement de couches hydrophiles par polymérisation SI-ATRP



4.1 Introduction

Dans ce premier chapitre, la polymérisation SI-ATRP sera utilisée comme méthode de modification en vue de développer des revêtements hydrophiles tout en essayant d'améliorer la résistance à la corrosion. La stratégie scientifique (Figure 4.1) mise en place dans ce chapitre comporte quatre étapes.

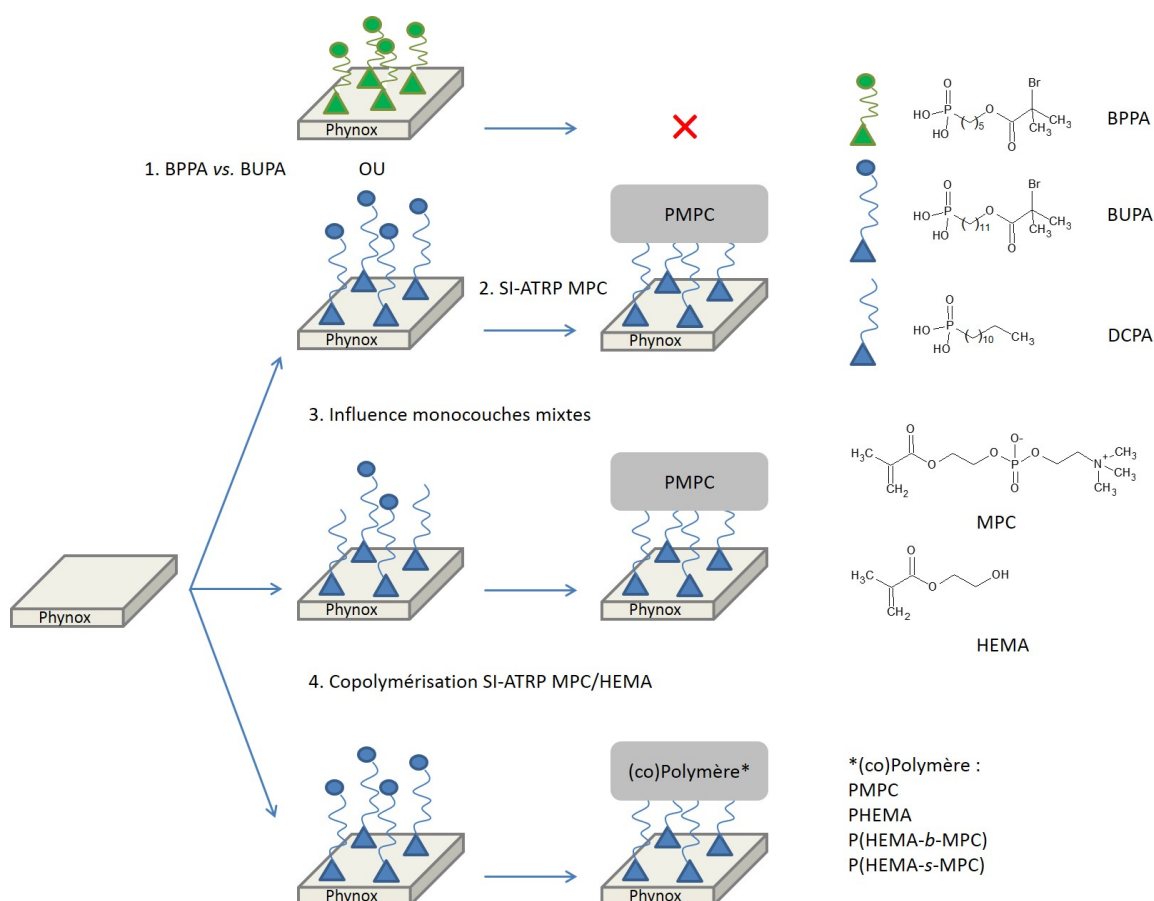


FIGURE 4.1 – Représentation schématique de la stratégie scientifique mise en place impliquant la polymérisation SI-ATRP.

La première étape consistera en l'étude et la comparaison du greffage entre le BPPA et le BUPA ; tous les deux étant des candidats potentiels comme amorceurs de polymérisation SI-ATRP. La différence entre ces deux molécules est la longueur de la chaîne alcane. Ceci permettra d'évaluer la qualité de la SAM en fonction de la longueur de chaîne.

La seconde partie de ce chapitre sera consacrée à la faisabilité de la polymérisation SI-ATRP du MPC sur des substrats de Phynox modifiés par greffage d'amor-

ceur, et ce en vue d'obtenir un premier revêtement hydrophile.

Dans la troisième partie, l'intérêt sera plus porté sur l'amélioration de la résistance à la corrosion des substrats de Phynox à l'aide de SAMs mixtes de BUPA et de DCPA tout en maintenant la polymérisation SI-ATRP du MPC possible.

Finalement, après l'étude de la polymérisation SI-ATRP de l'HEMA, l'utilisation de copolymères (bloc et statistique) à base de MPC et d'HEMA sera étudiée en vue de chercher des effets synergiques entre ces monomères.

4.2 Comparaison du greffage du BPPA et du BUPA sur substrats de Phynox

Dans cette première partie, la comparaison du greffage du BPPA et du BUPA sera étudiée. La stratégie scientifique mise en place est résumée ci-dessous (Figure 4.2).

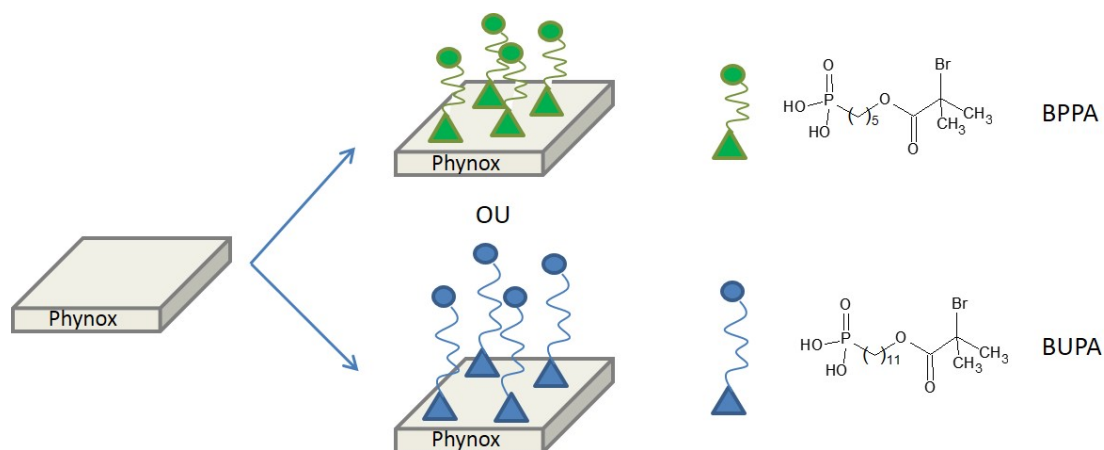


FIGURE 4.2 – Représentation schématique de la stratégie scientifique mise en place impliquant la comparaison du greffage du BPPA et du BUPA sur substrats de Phynox.

Après synthèses et greffages du BPPA et du BUPA (tel que décrit dans les annexes et la partie expérimentale), les substrats de Phynox modifiés ont directement été caractérisés. Les spectres généraux XPS (Figure 4.3) montrent l'apparition des pics des niveaux de cœur du Br 3d, Br 3p, P 2p et P 2s. Le Br et le P étant constitutifs du BPPA et du BUPA, et absents sur le spectre d'un substrat de Phynox de référence, on peut donc conclure que ces molécules sont bien greffées sur les substrats de Phynox. Les éléments caractéristiques d'un substrat de Phynox sont également présents dans l'ensemble des différentes situations : Co 2p, Cr 2p, Fe 2p, Mo 3d et Mo 3p.

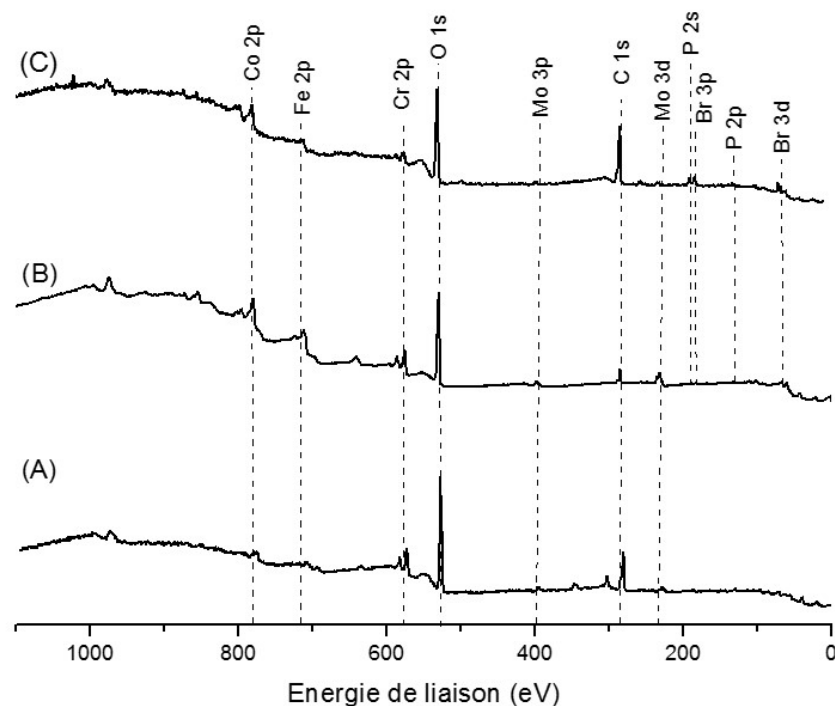


FIGURE 4.3 – Spectres généraux XPS d'un substrat de Phynox de référence (A) et de substrats de Phynox après modifications par greffages du BPPA (B) et du BUPA (C).

Les pics des niveaux de cœur Br 3d et P 2p sont respectivement centrés à une énergie de liaison de 72,0 eV et 133,4 eV (Figure 4.4). Ces énergies de liaisons sont caractéristiques du Br et du P constitutifs du BPPA et du BUPA.

L'intégrité des différentes molécules greffées semble respectée dans l'ensemble des différentes situations. En effet, les différents rapports XPS expérimentaux calculés (P/Br et C/P) sont proches des valeurs théoriques (Table 4.1 ; dans laquelle P, Br, C, Co, Cr et Fe correspondent aux aires normalisées des pics des niveaux de cœur P 2p, Br 3d, C 1s, Co 2p, Cr 2p et Fe 2p). La surestimation dans le rapport C/P s'explique par la présence inévitable de contaminations atmosphériques carbonées au niveau de la surface. Le rapport $P/(Co+Cr+Fe)$ indique quant à lui un meilleur greffage du BUPA par rapport au BPPA. Ceci peut s'expliquer par de meilleures interactions de van der Waals entre les différentes chaînes carbonées suite à une longueur de chaîne plus importante.

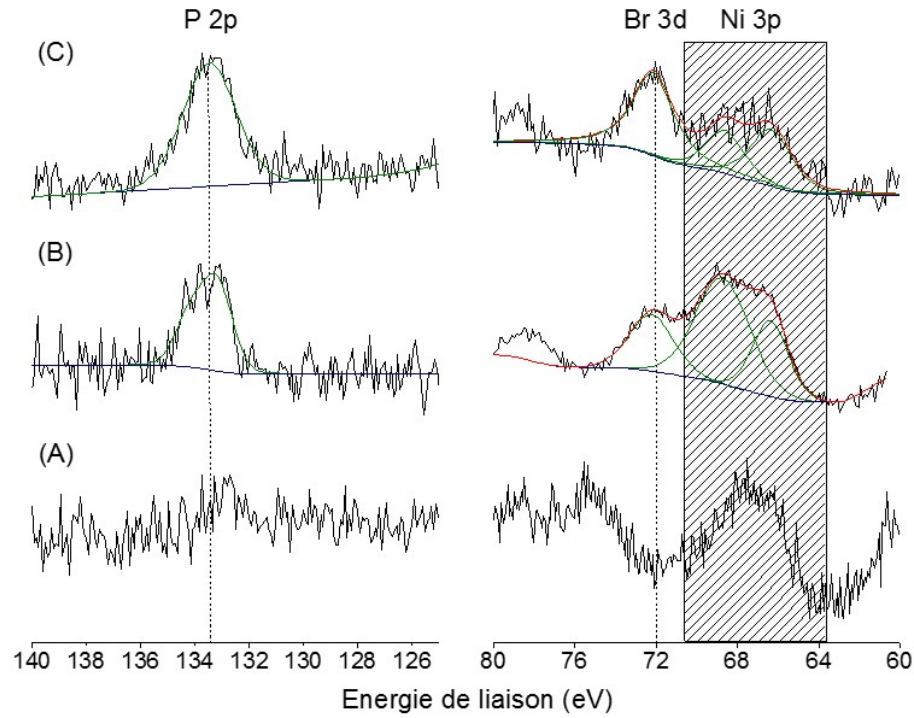


FIGURE 4.4 – Spectres XPS des niveaux de cœur P 2p et Br 3d d’un substrat de Phynox de référence (A) et de substrats de Phynox après modifications par greffages du BPPA (B) et du BUPA (C).

Substrats	P/Br	C/P	P/(Co+Cr+Fe)
Phynox	/	/	/
Phynox - BPPA	1,1 (1,0)	10,3 (9,0)	0,11
Phynox - BUPA	0,9 (1,0)	18,2 (15,0)	0,18

TABLE 4.1 – Rapports basés sur les analyses XPS d’un substrat de Phynox de référence et de substrats de Phynox après modifications par greffages du BPPA et du BUPA (les valeurs théoriques sont indiquées entre parenthèses).

La mesure des angles de contact (θ) montre une augmentation du caractère hydrophobe des substrats après modifications par greffages du BPPA et du BUPA (Table 4.2). Dans le cas du BUPA, la valeur de 87° est en bon accord avec les travaux de I. Minet dans lesquels le même amorceur de polymérisation a été utilisé mais sur de l’acier inoxydable [110]. Une valeur similaire est obtenue pour le BPPA.

Les résultats par ellipsométrie (Table 4.2) indiquent une épaisseur d’environ 0,7 nm pour le BPPA et 1,4 nm pour le BUPA. Ces valeurs sont inférieures aux valeurs théoriques estimées (1,0 nm et 1,6 nm, respectivement), à partir des longueurs et des angles de liaison de ces molécules dans un état non hydraté. Cela suggère que

les molécules greffées de BPPA et de BUPA forment des monocouches avec des orientations différentes par rapport à la surface d'un substrat de Phynox.

Substrats	θ (°) $\pm 1^\circ$	ep (nm) $\pm 0,2$ nm
Phynox	57	/
Phynox - BPPA	86	0,7
Phynox - BUPA	87	1,4

TABLE 4.2 – Angles de contact (θ) d'un substrat de Phynox de référence et de substrats de Phynox après modifications par greffages du BPPA et du BUPA ; épaisseurs (ep) par ellipsométrie d'une monocouche de BPPA et de BUPA greffée sur un substrat de Phynox.

Les analyses par voltampérométrie cyclique (Figure 4.5) montrent l'apparition d'une vague d'oxydation aux environs de 370 mV/ECS sur les substrats de Phynox modifiés par greffages du BPPA et du BUPA (Table 4.3). Cette augmentation des densités de courant lors du premier cycle, comparée à un substrat de Phynox de référence, indique vraisemblablement une dégradation des molécules greffées sur les substrats de Phynox. En effet, lors des second et troisième cycles, cette vague d'oxydation n'est plus observée et on revient à la situation d'un substrat de Phynox de référence. Cette observation est en adéquation avec les travaux de S. Devillers dans lesquels il a observé un comportement similaire avec de l'acide *n*-décanoïque et *n*-dodécanoïque greffés sur des substrats de Phynox [90]. Plus récemment, les travaux de M. K. Kruszewski ont également démontré un comportement similaire dans le cas des acides octadécylphosphonique et 16-phosphonohexadécanoïque sur un alliage cupronickel [315]. Le fait que la vague d'oxydation attribuée au BPPA soit plus faible que celle du BUPA est en accord avec les résultats XPS qui indiquaient une plus faible proportion de BPPA greffée sur les substrats de Phynox.

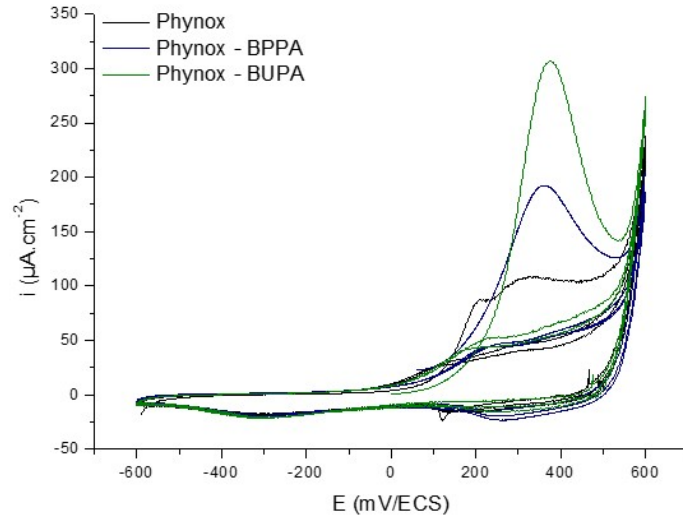


FIGURE 4.5 – Voltampérogrammes cycliques d'un substrat de Phynox de référence et de substrats de Phynox après modifications par greffages du BPPA et du BUPA.

Substrats	E_{ox} (mV/ECS)	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} (A.cm ⁻²)
Phynox	209/326	-435	$1,23.10^{-7}$
Phynox - BPPA	362	-411	$1,16.10^{-7}$
Phynox - BUPA	376	-410	$1,18.10^{-7}$

TABLE 4.3 – Potentiels d'oxydation (E_{ox}), potentiels de corrosion (E_{corr}) et densités de courant de corrosion (i_{corr}) d'un substrat de Phynox de référence et de substrats de Phynox après modifications par greffages du BPPA et du BUPA.

Les courbes de polarisation (Figure 4.6) indiquent clairement que le greffage du BPPA et du BUPA n'améliore pas la résistance à la corrosion par rapport à un substrat de Phynox de référence. En effet, des valeurs de densités de courant et des potentiels de corrosion (Table 4.3) similaires à celles d'un substrat de Phynox de référence sont obtenus (aux environs de $1,2.10^{-7}$ A.cm⁻² et -420 mV/ECS, respectivement).

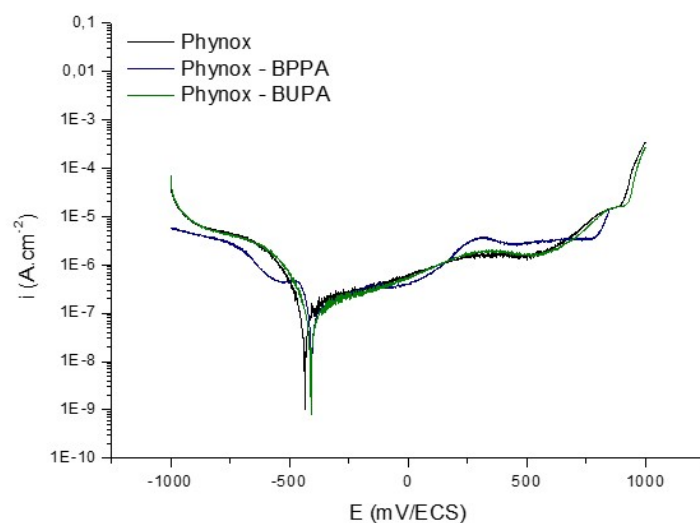


FIGURE 4.6 – Courbes de polarisation d'un substrat de Phynox de référence et de substrats de Phynox après modifications par greffages du BPPA et du BUPA.

Finalement, les spectres ATR (Figure 4.7) d'un substrat de Phynox après greffage du BPPA et du BUPA confirment bien la présence de ces molécules. Les spectres montrent des bandes d'absorption à 2952 cm^{-1} , 2926 cm^{-1} et 2966 cm^{-1} correspondant respectivement aux élongations symétriques des groupements CH_2 , asymétriques des groupements CH_2 et symétriques des groupements CH_3 . Les bandes d'absorption à 1739 cm^{-1} , 1276 cm^{-1} et 1169 cm^{-1} sont attribuées aux élongations des liaisons $\text{C}=\text{O}$, aux élongations asymétriques des liaisons $\text{C}-\text{O}$ et symétriques des liaisons $\text{C}-\text{O}$ présentes dans les fonctions esters. La bande d'absorption à 1463 cm^{-1} est due aux mouvements hors du plan de la liaison $\text{C}-\text{O}-\text{R}$. Finalement, les bandes d'absorptions à 1108 cm^{-1} , 1065 cm^{-1} et 897 cm^{-1} sont respectivement attribuées aux élongations $\text{P}-\text{O}-\text{M}$ (avec M pour le substrat de Phynox), $\text{P}(\text{O})-\text{C}$ et $\text{P}-\text{OH}$.

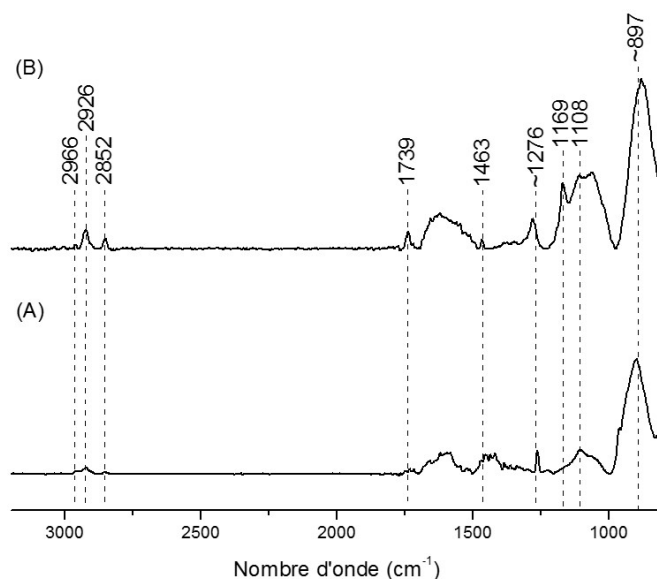


FIGURE 4.7 – Spectres infrarouge d’un substrat de Phynox après modifications par greffages du BPPA (A) et du BUPA (B).

Au terme de ces analyses, aussi bien le greffage du BPPA que du BUPA sur le Phynox a été observé. Les études par courbes de polarisation ont montré que ces molécules n’apportent aucune amélioration de la résistance à la corrosion. Cependant, les analyses par XPS et par voltampérométrie cyclique ont montré un meilleur taux de recouvrement du substrat par le BUPA comparé au BPPA. Au regard de ces observations, le BUPA est gardé comme molécule de choix pour la suite. Les substrats de Phynox, modifiés par le greffage du BUPA, serviront de plateforme pour réaliser la polymérisation SI-ATRP en vue de développer des revêtements hydrophiles.

4.3 Polymérisation SI-ATRP du MPC sur substrats de Phynox modifiés par le BUPA

Dans cette seconde partie, la polymérisation SI-ATRP du MPC sur substrats de Phynox modifiés par greffage du BUPA sera étudiée. La stratégie scientifique mise en place est résumée ci-dessous (Figure 4.8).

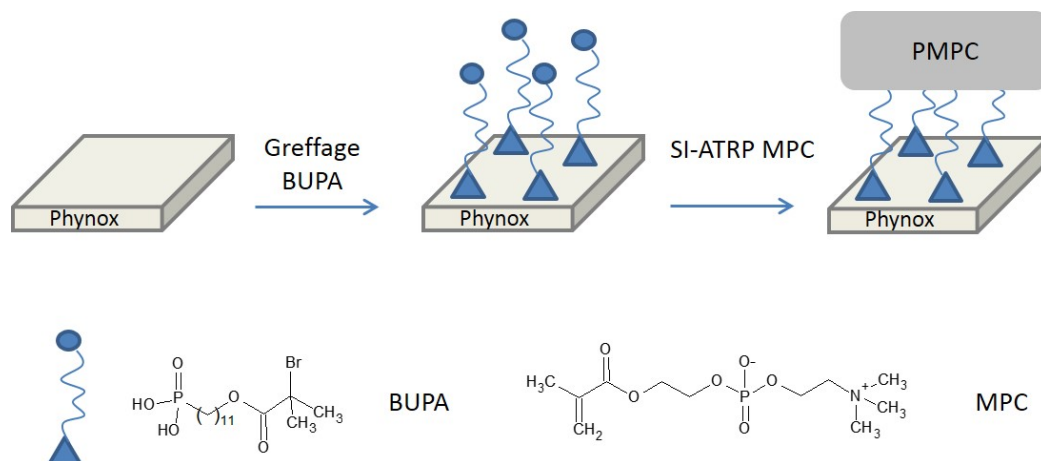


FIGURE 4.8 – Représentation schématique de la stratégie scientifique mise en place impliquant la polymérisation SI-ATRP du MPC sur substrats de Phynox modifiés par greffage du BUPA.

Après polymérisation SI-ATRP du MPC sur substrats de Phynox modifiés par greffage du BUPA (tel que décrit dans la partie expérimentale), les substrats ont directement été caractérisés. Les spectres généraux XPS (Figure 4.9) montrent une augmentation de l'intensité des pics des niveaux de cœur du C 1s et O 1s. De plus les niveaux de cœurs attribués au substrat de Phynox (Co 2p, Cr 2p, Fe 2p, Mo 3d et Mo 3p) ne sont plus visibles. L'apparition du niveau de cœur N 1s est également observé. Le niveau de cœur du Br 3d est toujours visible, indiquant que la polymérisation maintient son processus de transfert de Br au cours de la croissance de la chaîne. Ceci est en accord avec le mécanisme de polymérisation ATRP [26, 141, 142, 156, 157, 316]. Cela met également en avant le caractère vivant de la polymérisation qui permet par la suite un nouvel amorçage de la polymérisation en vue de développer des copolymères.

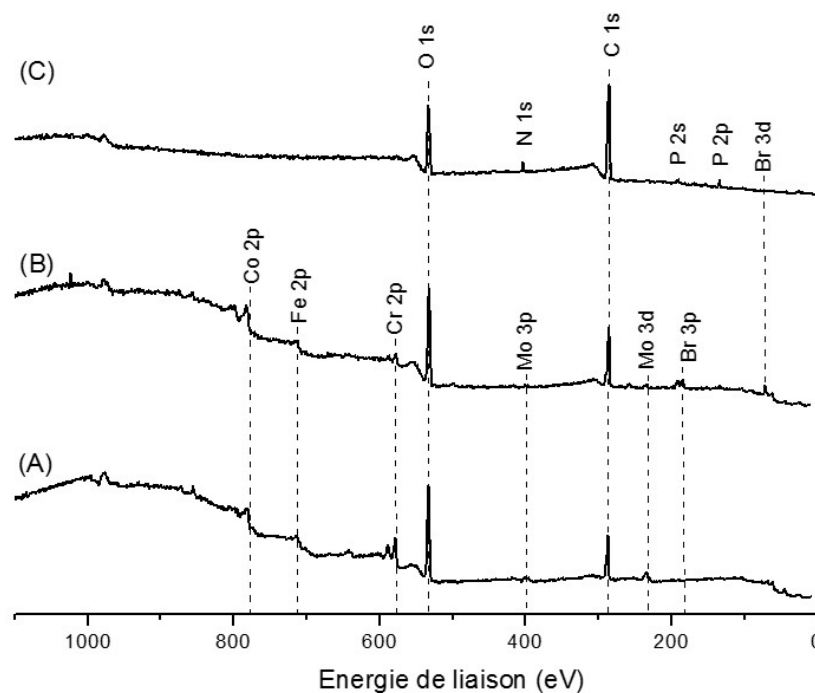


FIGURE 4.9 – Spectres généraux XPS d’un substrat de Phynox de référence (A), d’un substrat de Phynox après modification par greffage du BUPA (B) et après polymérisation SI-ATRP du MPC sur substrat de Phynox modifié (C).

Le niveau de cœur P 2p est centré à une énergie de liaison de 135,2 eV et est attribué au P constitutif du MPC. La composante attribuée précédemment au BUPA n’est plus visible. Le niveau de cœur N 1s est analysé en deux composantes centrées à 400,9 eV et 404,1 eV. La composante à plus basse énergie peut s’expliquer par la présence de PMDETA resté piégé au sein du polymère tandis que la composante à plus haute énergie est attribuée au N constitutif du MPC. Finalement le niveau de cœur C 1s est analysé en quatre composantes centrées à une énergie de liaison de 285,0 eV ($R-CH_3$), 285,7 eV ($R-CH_2-N^+-(CH_3)_3$; $R_3C-C(O)O-R$), 287,0 eV ($R-C-O-R$) et 289,4 eV ($R-C(O)O-R$) (Figure 4.10). Le rapport XPS expérimental calculé P/N (où P et N correspondent respectivement aux aires normalisées des pics des niveaux de cœurs P 2p et N 1s) est égal à 1,1. Cette valeur est en accord avec la composition stoechiométrique du MPC qui doit donner une valeur de 1,0. L’intégrité de la couche de PMPC semble donc être respectée.

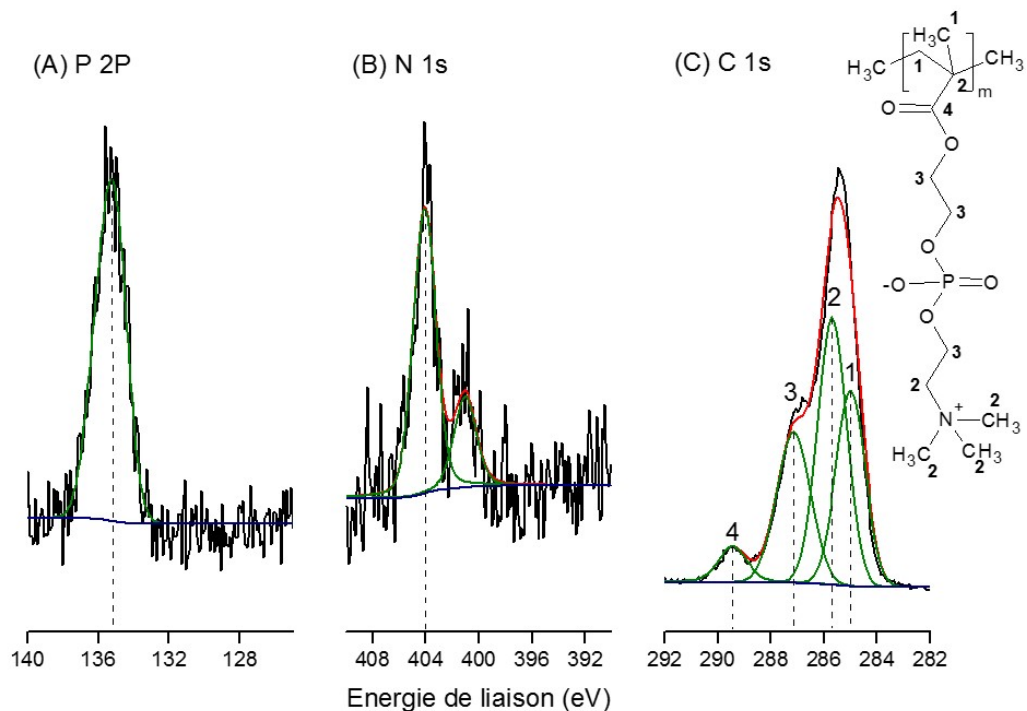


FIGURE 4.10 – Spectres XPS des niveaux de cœur P 2p (A), N 1s (B) et C 1s (C) d'un substrat de Phynox modifié après polymérisation SI-ATRP du MPC.

Une mesure des angles de contact (θ) indique une forte augmentation de l'hydrophilicité des substrats après polymérisation SI-ATRP du MPC avec une valeur d'angle passant de 86° à 32° (Table 4.4). Ce résultat était attendu vu la nature hydrophile du MPC et est comparable à celui d'autres études reprises dans la littérature [47, 48, 317]. L'ellipsométrie, quant à elle, indique une épaisseur de PMPC de 6,1 nm.

Substrats	θ ($^\circ$)	ep (nm)
	$\pm 1^\circ$	$\pm 0,2$ nm
Phynox	57	/
Phynox - BUPA	86	1,4
Phynox - BUPA - PMPC	32	6,1

TABLE 4.4 – Angles de contact (θ) d'un substrat de Phynox de référence, d'un substrat de Phynox après modification par greffage du BUPA et après polymérisation SI-ATRP du MPC sur substrat de Phynox modifié ; épaisseurs (ep) par ellipsométrie d'une monocouche de BUPA greffée sur un substrat de Phynox et d'une couche de PMPC obtenue par SI-ATRP sur substrat de Phynox modifié.

Les analyses par voltampérométrie cyclique (Figure 4.11), après la polymérisation SI-ATRP du MPC, montrent une atténuation de la vague d'oxydation attribuée à la dégradation du BUPA aux environs de -400 mV/ECS (Table 4.5). Des mesures par ellipsométrie sur des substrats, après ces analyses, indiquent une légère diminution de l'épaisseur de la couche de PMPC (de 6,1 nm à 5,1 nm). Le PMPC ne semble donc pas être trop altéré par les processus d'oxydation. Ceci indiquerait donc bien l'implication d'une certaine proportion de BUPA dans le processus de polymérisation SI-ATRP. De plus, le BUPA ne serait plus dégradé dans les processus d'oxydation une fois impliqué dans la polymérisation SI-ATRP.

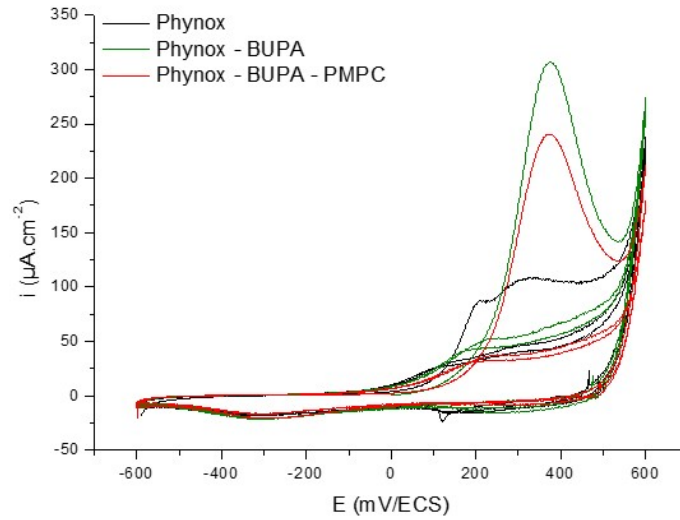


FIGURE 4.11 – Voltampérogrammes cycliques d'un substrat de Phynox de référence, d'un substrat de Phynox après modification par greffage du BUPA et après polymérisation SI-ATRP du MPC sur un substrat de Phynox modifié.

Substrats	E_{ox} (mV/ECS)	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} (A.cm ⁻²)
Phynox	209/326	-435	$1,23.10^{-7}$
Phynox - BUPA	376	-410	$1,18.10^{-7}$
Phynox - BUPA - PMPC	375	-400	$0,79.10^{-7}$

TABLE 4.5 – Potentiels d'oxydation (E_{ox}), potentiels de corrosion (E_{corr}) et densités de courant de corrosion (i_{corr}) d'un substrat de Phynox de référence, d'un substrat de Phynox après modification par greffage du BUPA et après polymérisation SI-ATRP du MPC sur un substrat de Phynox modifié.

En vue d'évaluer l'impact de la couche de PMPC sur la résistance à la corrosion, la courbe de polarisation d'un substrat de Phynox de référence est comparée à celles d'un substrat de Phynox après greffage du BUPA et après polymérisation SI-ATRP du MPC (Figure 4.12). Si le greffage du BUPA n'apporte aucune amélioration, il apparaît que la couche de PMPC a un effet bénéfique sur la résistance à la corrosion. En effet, une plus faible densité de courant de corrosion (de $1,23.10^{-7}$ A.cm⁻² à $0,79.10^{-7}$ A.cm⁻²) et un léger déplacement du potentiel de corrosion vers des potentiels plus anodiques (de -435 mV/ECS à -400 mV/ECS) sont observés (Table 4.5).

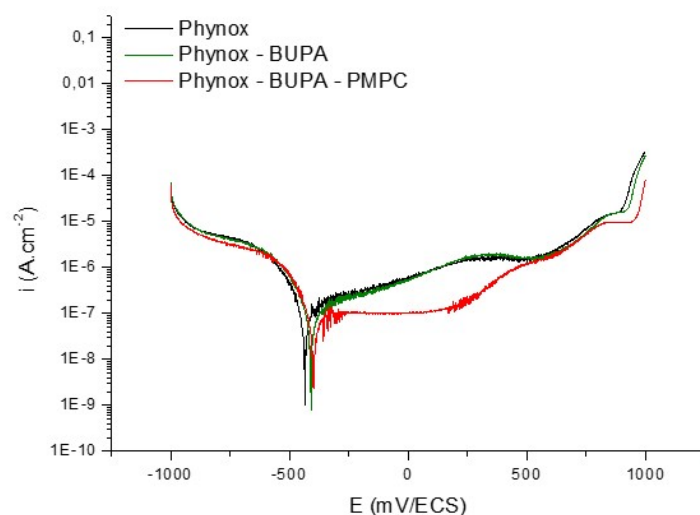


FIGURE 4.12 – Courbes de polarisation d'un substrat de Phynox de référence, d'un substrat de Phynox après modification par greffage du BUPA et après polymérisation SI-ATRP du MPC sur un substrat de Phynox modifié.

Une analyse par ATR (Figure 4.13) après polymérisation SI-ATRP du MPC atteste bien la présence des différents modes de vibrations des groupements fonctionnels présents au sein du MPC. Le spectre montre une bande d'absorption aux environs de 2952 cm^{-1} correspondant aux elongations (a)symétriques des groupements CH_2 et CH_3 . La bande d'absorption à 1739 cm^{-1} est attribuée aux elongations des liaisons $\text{C}=\text{O}$ des fonctions esters alors que la bande à 1482 cm^{-1} est due aux agitations hors du plan de la liaison $\text{C}-\text{O}-\text{R}$. Les bandes d'absorptions à 1264 cm^{-1} et 1172 cm^{-1} correspondent aux elongations asymétriques et symétriques des liaisons $\text{C}-\text{O}$ présentes dans les fonctions esters. Finalement, la bande d'absorption

à 1103 cm^{-1} est due aux élongations P—O—M (avec M pour le substrat de Phynox).

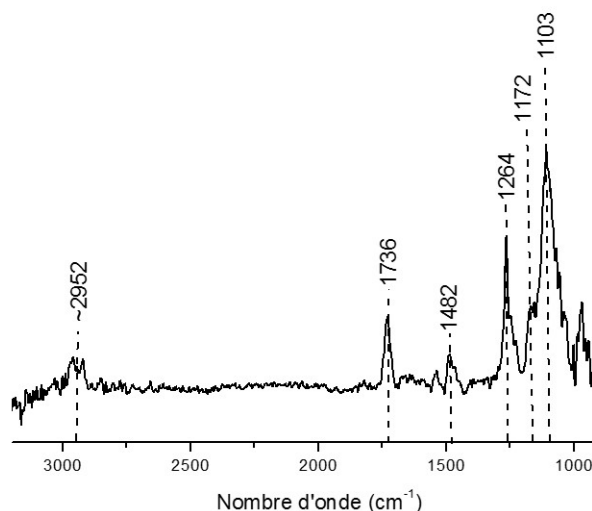


FIGURE 4.13 – Spectre infrarouge d'un substrat de Phynox après polymérisation SI-ATRP du MPC sur un substrat de Phynox modifié.

Au regard de ces résultats, nous pouvons conclure que la polymérisation SI-ATRP du MPC a bien été réalisée tout en remplissant l'objectif souhaité qui est d'améliorer l'hydrophilicité d'un substrat de Phynox et en améliorant sa résistance à la corrosion. Cependant, pour augmenter d'avantage la résistance à la corrosion, il est possible d'optimiser le système en jouant sur deux niveaux différents : soit au niveau de l'interface substrat-polymère par l'utilisation de monocouches mixtes ; soit au niveau de la couche de polymère même (homopolymère de nature différente ou formation de copolymères). L'utilisation des monocouches mixtes sera abordée dans le point suivant de ce chapitre pour ensuite discuter de l'utilisation de copolymères.

4.4 Polymérisation SI-ATRP du MPC sur substrats de Phynox modifiés par monocouches mixtes

Dans cette troisième partie, dans un premier temps, l'utilisation de monocouches mixtes à base de BUPA et DCPA sera exploitée afin d'améliorer la résistance à la corrosion des substrats de Phynox. Dans un second temps, la polymérisation SI-ATRP du MPC sur ces substrats de Phynox modifiés par le greffage de monocouches mixtes sera étudiée. La stratégie scientifique mise en place est résumée ci-dessous (Figure 4.14).

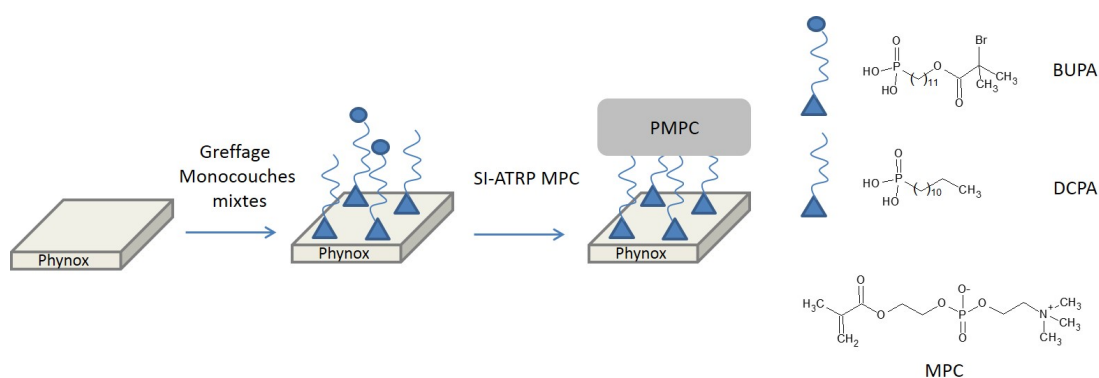


FIGURE 4.14 – Représentation schématique de la stratégie scientifique mise en place impliquant la polymérisation SI-ATRP du MPC sur substrats de Phynox modifiés par greffages de monocouches mixtes à base de BPPA et de BUPA.

4.4.1 Greffage des monocouches (mixtes) sur substrats de Phynox

Après modifications des substrats de Phynox par des monocouches mixtes à base de BUPA et DCPA (tel que décrits dans la partie expérimentale), les substrats ont directement été caractérisés. Les spectres généraux XPS (Figure 4.15) montrent la présence des niveaux de cœur P 2p et P 2s dans l'ensemble des situations. Le niveau de cœur Br 3d est également présent dans le cas des substrats de Phynox modifiés par les monocouches mixtes contenant une certaine proportion de BUPA. Ceci confirme bien la présence des monocouches (mixtes) sur les substrats de Phynox.

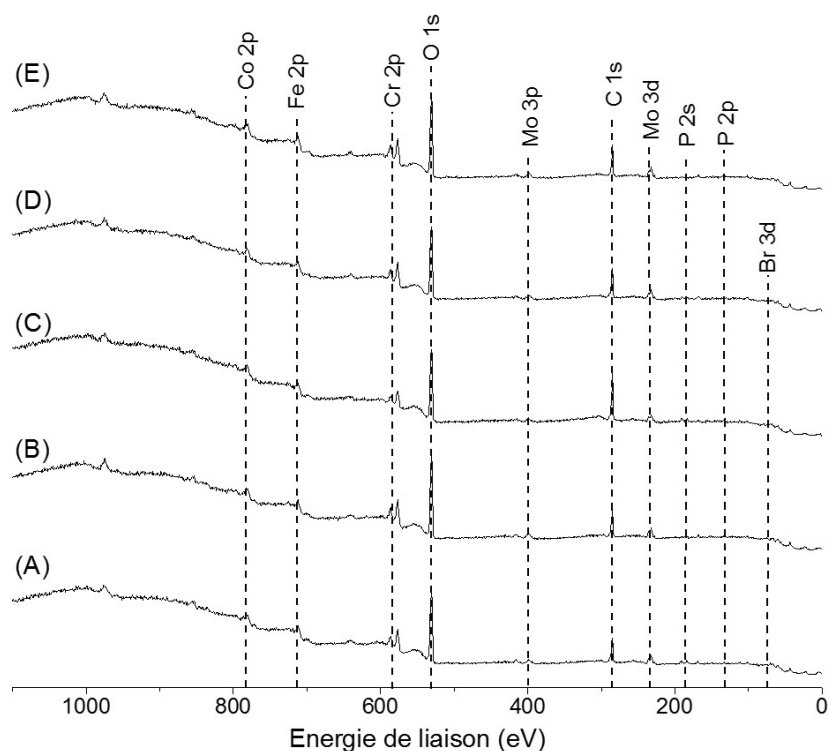


FIGURE 4.15 – Spectres généraux XPS d’un substrat de Phynox modifiés par greffages de monocouches (mixtes) avec différentes proportions de BUPA et DCPA (% vol) : 100 % BUPA (A), 75 % BUPA/25 % DCPA (B), 50 % BUPA/50 % DCPA (C), 25 % BUPA/75 % DCPA (D), 100 % DCPA (E).

Les spectres des niveaux de cœur Br 3d et P 2p sont respectivement centrés à une énergie de liaison de 70,9 eV et 133,0 eV (Figure 4.16). Le niveau de cœur Br 3d est attribué au Br présent dans le BUPA tandis que le niveau de cœur P 2p correspond au P présent dans les fonctions acides phosphoniques du BUPA et du DCPA.

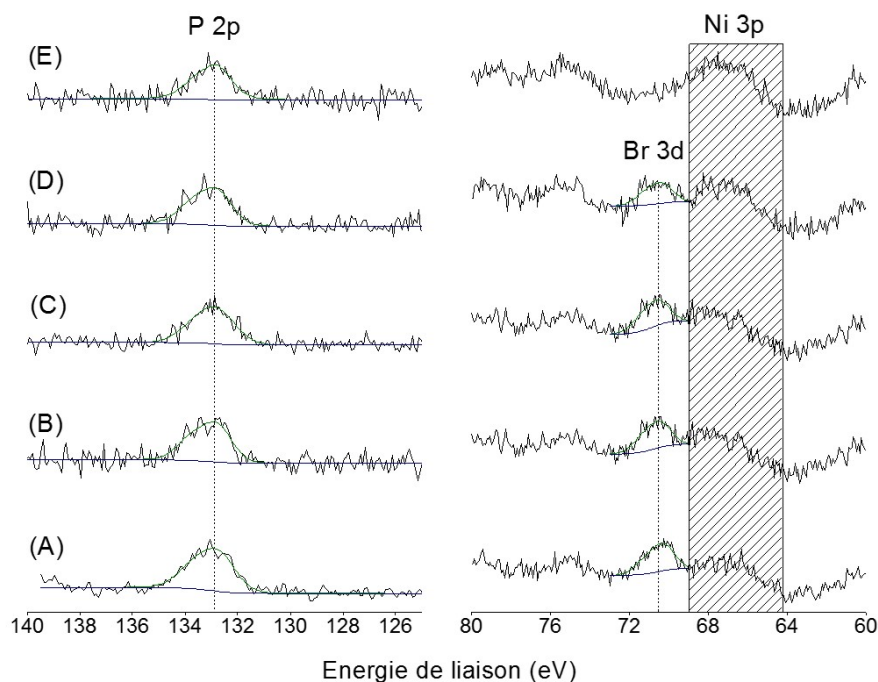


FIGURE 4.16 – Spectres XPS des niveaux de cœur P 2p et Br 3d d’un substrat de Phynox modifiés par greffages de monocouches (mixtes) avec différentes proportions de BUPA et DCPA (% vol) : 100 % BUPA (A), 75 % BUPA/25 % DCPA (B), 50 % BUPA/50 % DCPA (C), 25 % BUPA/75 % DCPA (D), 100 % DCPA (E).

Les rapports expérimentaux P/Br calculés (Table 4.6 ; dans laquelle P et Br correspondent aux aires normalisées des pics des niveaux de cœur Br 3d et P 2p) suivent la tendance des valeurs théoriques mais sont cependant toujours supérieurs à ces dernières. Ceci pouvant s’expliquer par une photosensibilité de la liaison C–Br, une dégradation de cette liaison peut se produire pendant le post-traitement des substrats. Cela peut également indiquer un greffage préférentiel du DCPA comparativement au BUPA.

Substrats	% BUPA /DCPA	P/Br
Phynox - BUPA/DCPA	100/0	1,8 (1,0)
	75/25	2,3 (1,3)
	50/50	3,4 (2,0)
	25/75	5,6 (4,0)
	0/100	/

TABLE 4.6 – Rapports basés sur les analyses XPS d’un substrat de Phynox modifié par greffages de monocouches (mixtes) avec différentes proportions de BUPA et DCPA (% vol) (les valeurs théoriques sont indiquées entre parenthèses).

Une mesure des angles de contact (θ) montre l'influence du DCPA dans les monocouches mixtes (Table 4.7). Comparé à un substrat de Phynox de référence, une augmentation de l'hydrophobicité est observée allant de 86° à 108° pour des substrats modifiés par du BUPA et du DCPA, respectivement. La valeur de θ augmente avec une plus grande proportion de DCPA. Ce résultat est attendu vu que les fragments alkyles au sein du DCPA sont plus hydrophobes que la fonction terminale bromoisobutyrate du BUPA.

Les mesures des épaisseurs (ep) des monocouches mixtes par ellipsométrie (Table 4.7) indiquent des épaisseurs aux environs de 1,3 nm quand le BUPA est présent alors qu'une monocouche de DCPA est aux environs de 1,1 nm. Ceci est en bon accord avec le fait qu'une molécule de DCPA est plus courte qu'une molécule de BUPA.

Substrats	% BUPA /DCPA	θ ($^\circ$) $\pm 2^\circ$	ep (nm) $\pm 0,1$ nm
Phynox	/	57	/
Phynox - BUPA/DCPA	100/0	86	1,4
	75/25	89	1,2
	50/50	94	1,3
	25/75	101	1,3
	0/100	108	1,1

TABLE 4.7 – Angles de contact (θ) d'un substrat de Phynox de référence et de substrats de Phynox après modifications par greffages de monocouches mixtes à base de BUPA et DCPA (% vol) ; épaisseurs (ep) par ellipsométrie d'une monocouche (mixte) à base de BUPA et DCPA greffée sur un substrat de Phynox.

Les analyses par voltampérométrie cyclique (Figure 4.17) procurent des informations complémentaires sur le comportement des monocouches (mixtes). Alors qu'une vague d'oxydation à 376 mV/ECS est observée pour un substrat de Phynox modifié par greffage de BUPA (Table 4.8), aucune vague d'oxydation n'est observée pour un substrat de Phynox modifié par greffage du DCPA. Ce résultat n'est pas étonnant de par le caractère bloquant des chaînes alcanes qui empêchent l'accès à la surface au solvant et aux espèces corrosives [114, 318]. Quand une proportion de BUPA est présente dans la monocouche, une vague d'oxydation, précédemment attribuée à la dégradation du BUPA, est observée. Les densités de courants de ces vagues diminuent également avec une plus faible proportion de BUPA, ce qui confirme notre hypothèse.

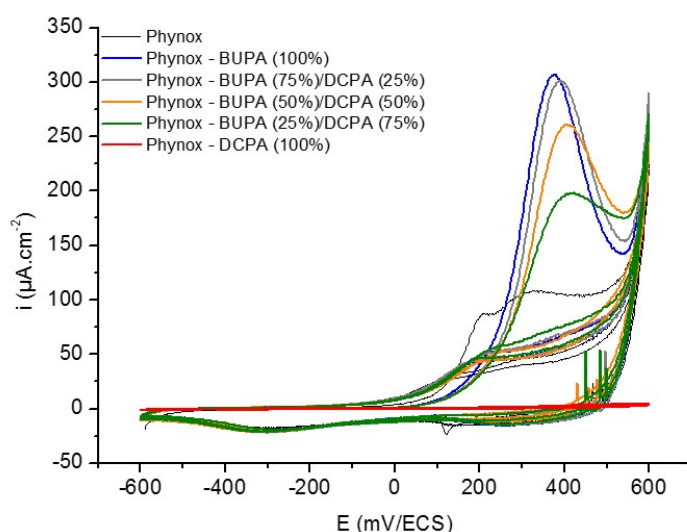


FIGURE 4.17 – Voltampérogrammes cycliques d'un substrat de Phynox de référence et de substrats de Phynox après modification par greffages de monocouches (mixtes) à base de BUPA et DCPA (% vol).

Substrats	% BUPA /DCPA	E_{ox} (mV/ECS)	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} (A.cm ⁻²)
Phynox	/	209/326	-435	1,23.10 ⁻⁷
Phynox - BUPA/DCPA	100/0	376	-410	1,18.10 ⁻⁷
	75/25	393	-346	0,86.10 ⁻⁷
	50/50	406	-351	0,68.10 ⁻⁷
	25/75	415	-321	0,43.10 ⁻⁷
	0/100	/	-261	0,20.10 ⁻⁷

TABLE 4.8 – Potentiels d’oxydation (E_{ox}), potentiels de corrosion (E_{corr}) et densités de courant de corrosion (i_{corr}) d’un substrat de Phynox de référence et de substrats de Phynox après modification par greffages de monocouches (mixtes) à base de BUPA et DCPA (% vol).

Les courbes de polarisation (Figure 4.18) mettent clairement en avant l’influence du DCPA sur l’amélioration de la résistance à la corrosion. Alors que le BUPA ne change en rien la résistance à la corrosion, une augmentation de la proportion de DCPA au sein des monocouches mixtes entraîne une diminution des densités de courant de corrosion (de 1,18.10⁻⁷ A.cm⁻² à 0,20.10⁻⁷ A.cm⁻²) et un déplacement des potentiels de corrosion vers des valeurs plus anodiques (de -410 mV/ECS à -261 mV/ECS) (Table 4.8), ce qui est favorable en terme de résistance à la corrosion.

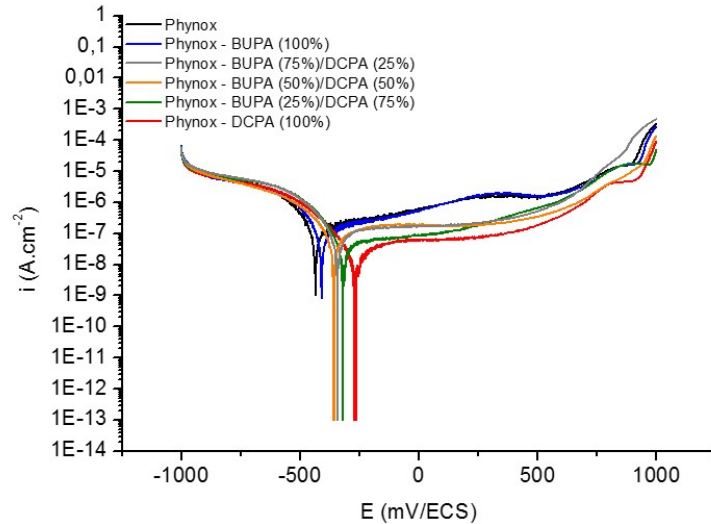


FIGURE 4.18 – Courbes de polarisation d’un substrat de Phynox de référence et de substrats de Phynox après modifications par greffages de monocouches (mixtes) à base de BUPA et DCPA (% vol).

Au niveau des analyses par ATR, des spectres similaires à ceux obtenus dans le cas du greffage du BUPA (Figure 4.7) sont obtenus.

Au regard de ces résultats, l'utilisation de monocouches mixtes, en vue d'améliorer la résistance à la corrosion des substrats de Phynox, est un succès. Dans la deuxième partie, la polymérisation SI-ATRP du MPC sera étudiée sur ces substrats de Phynox modifiés par ces monocouches mixtes en vue d'obtenir un revêtement hydrophile.

4.4.2 Polymérisation SI-ATRP du MPC sur substrats de Phynox modifiés par monocouches mixtes

Après polymérisations SI-ATRP du MPC sur des substrats de Phynox modifiés par des monocouches (mixtes) à base de BUPA et DCPA (tel que décrits dans la partie expérimentale), les substrats ont directement été caractérisés par différentes techniques. Les spectres généraux XPS (Figure 4.19) après la polymérisation SI-ATRP du MPC sur des substrats de Phynox modifiés par monocouches (mixtes) montrent une augmentation de l'intensité des niveaux de cœur N 1s, P 2p et P 2s quand une certaine proportion de BUPA est présente. Les niveaux de cœur attribués au substrat de Phynox ne sont plus détectables (Co 2p, Cr 2p, Fe 2p, Mo 3d et Mo 3p).

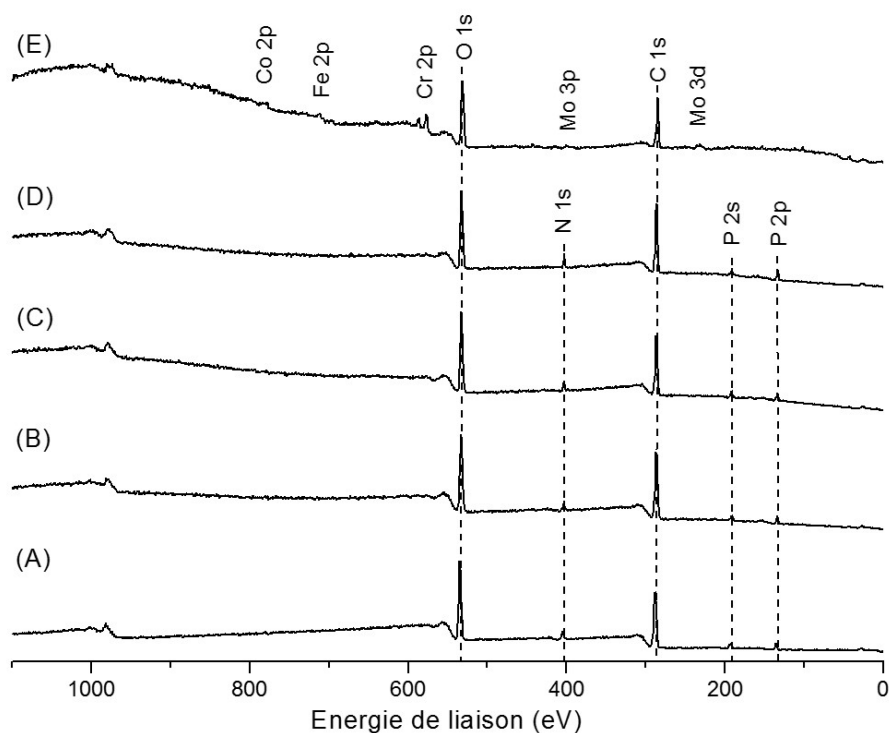


FIGURE 4.19 – Spectres généraux XPS après polymérisation SI-ATRP du MPC d'un substrat de Phynox modifiés par greffages de monocouches (mixtes) avec différentes proportions en BUPA et DCPA (% vol) : 100 % BUPA (A), 75 % BUPA/25 % DCPA (B), 50 % BUPA/50 % DCPA (C), 25 % BUPA/75 % DCPA (D), 100 % DCPA (E).

Les pics des niveaux de cœur N 1s et P 2p (Figure 4.20) sont centrés respectivement à des énergies de liaison de 404,0 eV et 135,0 eV. Ces pics sont attribués au N et P constitutifs du MPC. Dans le cas de la polymérisation SI-ATRP sur un substrat de Phynox modifié uniquement par le DCPA, non seulement les éléments constitutifs du Phynox sont toujours présents (Co 2p, Cr 2p, Fe 2p, Mo 3d et Mo 3p) mais un second pic centré à une énergie de liaison de 401,2 eV est observé. Cette composante supplémentaire peut être attribuée au N présent dans le PMDETA. Les pics attribués précédemment au N et P du MPC sont également présents. Ceci indique que du MPC s'est probablement physisorbé. En effet, le DCPA ne présente aucun groupement fonctionnel permettant la polymérisation SI-ATRP, le MPC ne peut donc pas polymériser à partir de ce substrat de Phynox modifié. Cependant le MPC est capable d'autopolymériser en milieu aqueux [30]. Dès lors, une chaîne latérale de PMPC peut interagir *via* des interactions de van der Waals avec les chaînes alcanes du DCPA. Ces premiers résultats mettent bien en évidence le rôle primordial du BUPA en tant qu'amorceur de polymérisation pour obtenir une couche de polymère liée de manière covalente au substrat de Phynox.

Les rapports expérimentaux P/N calculés (Table 4.9 ; dans laquelle P et N correspondent aux aires normalisées des pics des niveaux de cœur P 2p et N 1s) indiquent des valeurs proches des valeurs théoriques ce qui suggère une bonne intégrité de la couche de PMPC formée.

Substrats	% BUPA /DCPA	P/N
Phynox - BUPA/DCPA - PMPC	100/0	1,0 (1,0)
	75/25	1,1 (1,0)
	50/50	1,1 (1,0)
	25/75	1,1 (1,0)
	0/100	1,2 (1,0)

TABLE 4.9 – Rapports basés sur les analyses XPS après polymérisation SI-ATRP du MPC sur un substrat de Phynox modifié par greffage de monocouches (mixtes) avec différentes proportions de BUPA et DCPA (% vol) (les valeurs théoriques sont indiquées entre parenthèses).

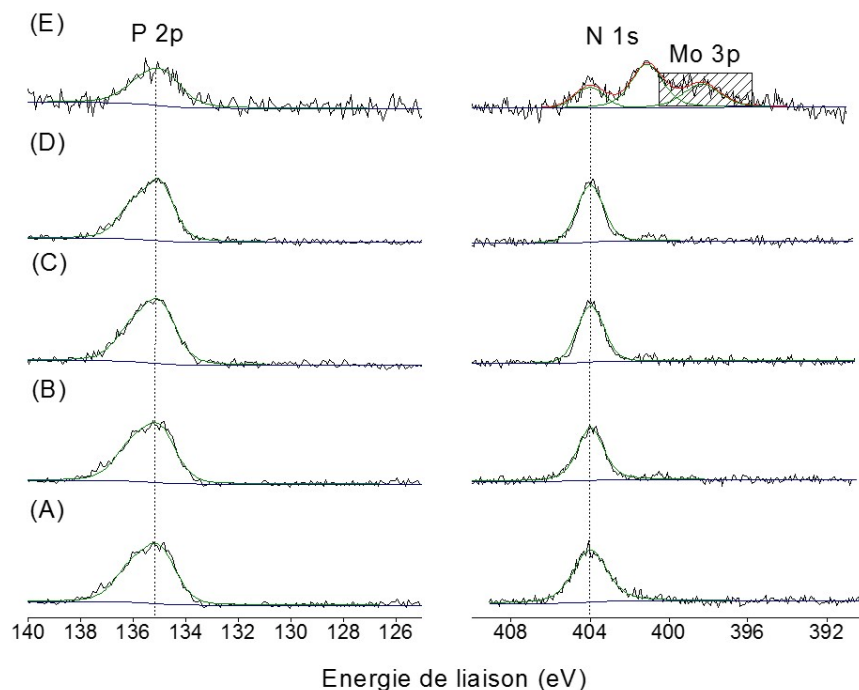


FIGURE 4.20 – Spectres XPS des niveaux de cœur P 2p et N 1s après polymérisation SI-ATRP du MPC d'un substrat de Phynox modifié par greffages de monocouches (mixtes) avec différentes proportions en BUPA et DCPA (% vol) : 100 % BUPA (A), 75 % BUPA/25 % DCPA (B), 50 % BUPA/50 % DCPA (C), 25 % BUPA/75 % DCPA (D), 100 % DCPA (E).

Au niveau des angles de contact (θ), après polymérisation SI-ATRP du MPC, plusieurs observations peuvent être faites (Table 4.10). Dès qu'une certaine proportion de BUPA est présente, des valeurs similaires de θ sont obtenues (aux environs de 32°). La valeur de 43° obtenue après polymérisation SI-ATRP du MPC sur un substrat de Phynox modifié uniquement par greffage du DCPA renforce l'hypothèse de la présence de PMPC présent sous forme de physisorption.

Les mesures des épaisseurs (ep) après polymérisation SI-ATRP du MPC (Table 4.10), indiquent une épaisseur de PMPC de 1,8 nm sur un substrat de Phynox modifié par greffage du DCPA. Ceci va dans le sens de la présence de PMPC physisorbé. Quand une certaine proportion de BUPA est présente dans les monocouches (mixtes), l'épaisseur de la couche de PMPC augmente de 5,0 nm à 6,3 nm avec une plus grande proportion de BUPA (Figure 4.21). Ceci met une fois de plus en avant le rôle important du BUPA pour amorcer la polymérisation. Qui plus est, une relation

linéaire est observée entre l'épaisseur de la couche de PMPC et la proportion de BUPA présente. Une relation linéaire peut également être observée entre l'épaisseur de la couche de PMPC et le temps de polymérisation, ce qui confirme le caractère vivant de la polymérisation ATRP. Ces observations sont en accord avec les travaux de D. M. Jones dans lesquels un amorceur de polymérisation similaire était utilisé hormis la nature du groupement d'ancrage à la surface qui est un thiol au lieu d'un acide phosphonique [151].

Substrats	% BUPA /DCPA	θ (°) $\pm 2^\circ$	ep (nm) $\pm 0,1$ nm
Phynox	/	57	/
Phynox - BUPA/DCPA - PMPC	100/0	32	6,3
	75/25	33	5,9
	50/50	32	5,5
	25/75	33	5,0
	0/100	43	1,8

TABLE 4.10 – Angles de contact (θ) d'un substrat de Phynox de référence et après polymérisations SI-ATRP du MPC sur substrats de Phynox modifiés par greffages de monocouches mixtes à base de BUPA et DCPA (% vol); épaisseurs (ep) par ellipsométrie d'une couche de PMPC obtenue par SI-ATRP sur substrat de Phynox modifié.

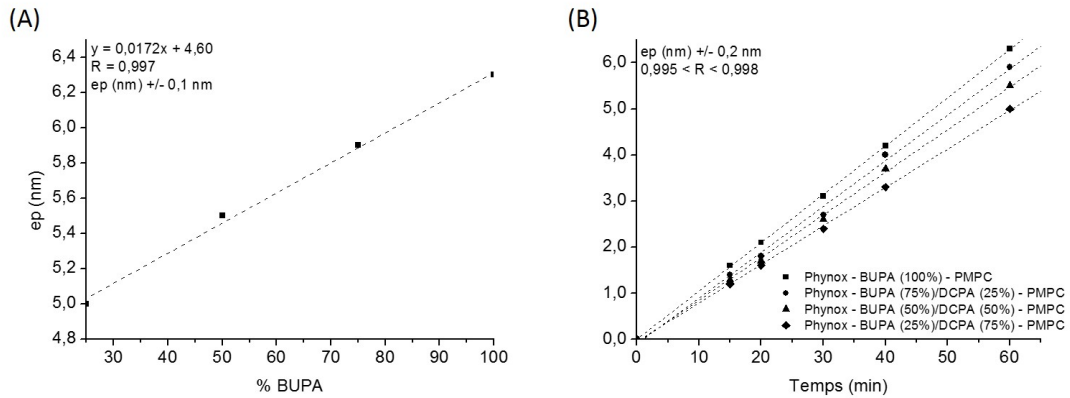


FIGURE 4.21 – Épaisseurs (ep) par ellipsométrie de couches de PMPC obtenues par SI-ATRP sur des substrats de Phynox modifiés par greffages de monocouches (mixtes) à bases de BUPA et DCPA (A) ; épaisseurs (ep) par ellipsométrie de couches de PMPC obtenues par SI-ATRP avec différent temps de polymérisation sur des substrats de Phynox modifiés par greffages de monocouches (mixtes) à bases de BUPA et DCPA (B).

Les voltampérogrammes cycliques après polymérisation SI-ATRP du MPC (Figure 4.22) montrent dans chaque situation une vague d'oxydation avec une plus grande densité de courant et à plus haut potentiel (Table 4.11) comparé à un substrat de Phynox de référence. Cependant les densités de courant sont plus faibles que celles obtenues dans le cas des substrats de Phynox modifiées par des monocouches (mixtes), à l'exception d'un substrat de Phynox modifié par le DCPA (Figure 4.17). Comme ces vagues d'oxydation étaient attribuées à la dégradation du BUPA, ces plus faibles vagues peuvent être attribuées à la dégradation des molécules de BUPA qui ne seraient pas impliquées dans la polymérisation. Finalement, alors qu'aucune vague d'oxydation n'était observée pour un substrat de Phynox modifié par le DCPA, après polymérisation SI-ATRP du MPC sur ce substrat, une légère vague d'oxydation est observée. Cette vague ne peut dès lors être due qu'à une réponse à du PMPC physisorbé ou d'autres contaminations.

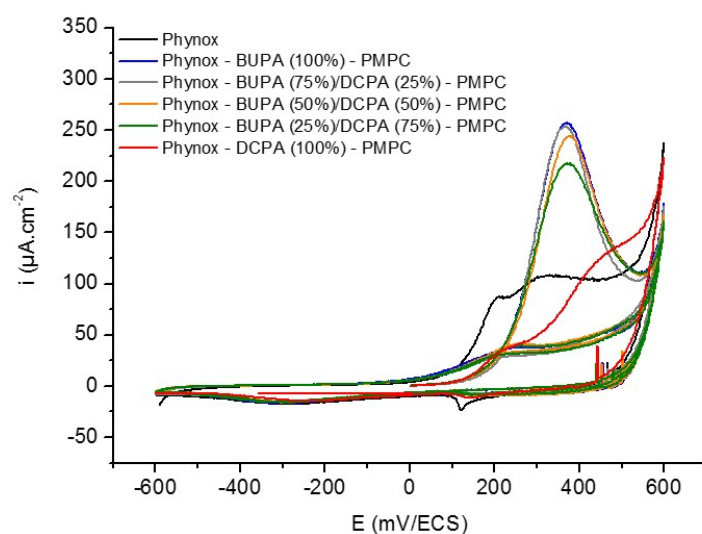


FIGURE 4.22 – Voltampérogrammes cycliques d'un substrat de Phynox de référence et de substrats de Phynox après polymérisation SI-ATRP du MPC sur substrats de Phynox modifiés par greffages de monocouches (mixtes) à base de BUPA et DCPA (% vol).

Substrats	% BUPA /DCPA	E_{ox} (mV/ECS)	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} (A.cm ⁻²)
Phynox	/	209/326	-435	1,23.10 ⁻⁷
Phynox - BUPA/DCPA - PMPC	100/0	376	-400	0,79.10 ⁻⁷
	75/25	370	-333	0,43.10 ⁻⁷
	50/50	378	-331	0,46.10 ⁻⁷
	25/75	376	-282	0,44.10 ⁻⁷
	0/100	/	-172	0,51.10 ⁻⁷

TABLE 4.11 – Potentiels d’oxydation (E_{ox}), potentiels de corrosion (E_{corr}) et densités de courant de corrosion (i_{corr}) d’un substrat de Phynox de référence et de substrats de Phynox après polymérisation SI-ATRP du MPC sur substrats de Phynox modifiés par greffages de monocouches (mixtes) à base de BUPA et DCPA (% vol).

Les courbes de polarisation (Figure 4.23) suivent la même tendance que celle observée pour les monocouches (mixtes) : une plus grande proportion de DCPA entraîne un déplacement vers des potentiels de corrosion plus anodiques (de -399 mV/ECS à -172 mV/ECS). La courbe de polarisation attribuée au PMPC formé sur une monocouche de DCPA est donnée pour information. En effet, comme précédemment discuté, le PMPC formé dans ce cas est physisorbé. Les densités de courant de corrosion obtenues sont similaires et oscillent autour de 0,45.10⁻⁷ A.cm⁻², valeur qui dans tous les cas, est inférieure à celle d’un substrat de Phynox de référence.

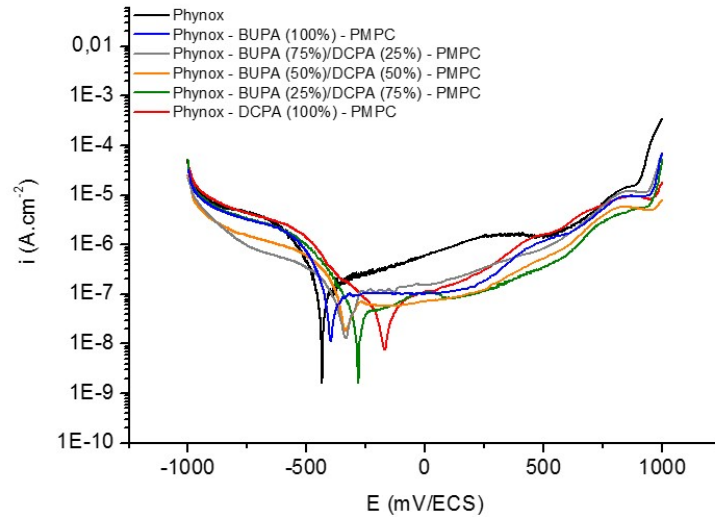


FIGURE 4.23 – Courbes de polarisation d’un substrat de Phynox de référence et de substrats de Phynox après polymérisation SI-ATRP du MPC sur substrats de Phynox modifiés par greffages de monocouches (mixtes) à base de BUPA et DCPA (% vol).

Au niveau des analyses par ATR, des spectres similaires à ceux obtenus dans le cas de la polymérisation SI-ATRP du MPC sur substrat de Phynox modifié par le BUPA ont été obtenus (Figure 4.13).

Au terme de ces analyses, l'utilisation de monocouches mixtes pour améliorer la résistance à la corrosion du Phynox, tout en permettant la polymérisation SI-ATRP du MPC s'est avéré être efficace. Qui plus est, même si l'utilisation d'une plus faible proportion de BUPA entraîne une épaisseur de PMPC plus faible, une hydrophilicité similaire est obtenue. Un aspect économique est également à mettre en avant. En effet, l'utilisation d'une moins grande proportion de BUPA est non négligeable (de par le temps et le coût de sa synthèse).

La suite de ces travaux sera consacrée au second niveau sur lequel il est possible de jouer en vue d'améliorer la résistance à la corrosion : la couche de polymère en elle-même. L'élaboration de copolymères (bloc et statistique) à base de MPC et d'HEMA en vue de rechercher des effets synergiques entre ces monomères sera étudiée.

4.5 (Co)polymérisation SI-ATRP du MPC et de l'HEMA sur substrats de Phynox modifiés

Dans cette dernière partie de chapitre, la polymérisation SI-ATRP de l'HEMA sur substrats de Phynox modifiés par greffage du BUPA sera comparée à celle du MPC. Par la suite la faisabilité de copolymères blocs et statistiques à base de PMPC et de PHEMA sera étudiée. La stratégie scientifique mise en place est résumée ci-dessous (Figure 4.24).

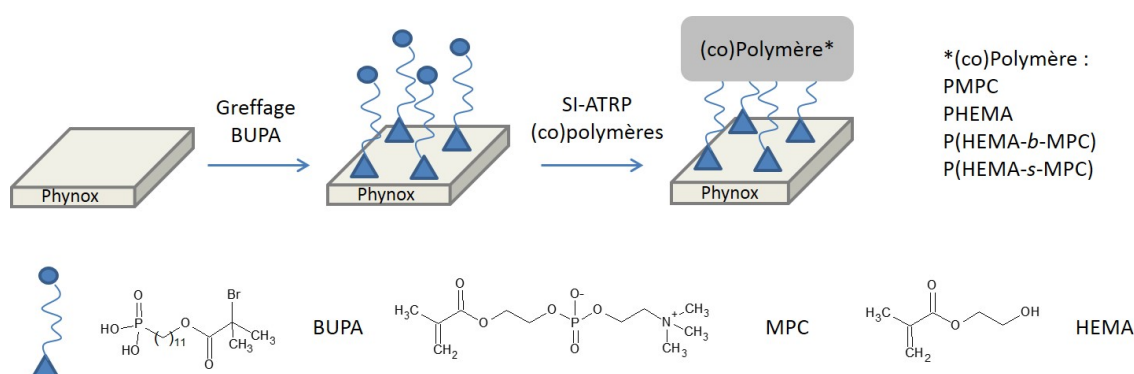


FIGURE 4.24 – Représentation schématique de la stratégie scientifique mise en place impliquant la copolymérisation bloc et statistique à base de MPC et d'HEMA sur substrats de Phynox modifiés par greffage du BUPA.

4.5.1 Comparaison entre l'homopolymérisation du MPC et de l'HEMA

Après polymérisations SI-ATRP du MPC et de l'HEMA sur substrats de Phynox modifiés par greffage du BUPA (tel que décrits dans la partie expérimentale), les substrats ont directement été caractérisés. Les analyses par XPS (Figure 4.25) après polymérisation SI-ATRP de l'HEMA, tout comme dans le cas de la polymérisation SI-ATRP du MPC, montrent une augmentation des pics des niveaux de cœur C 1s et O 1s. Les niveaux de cœurs attribués au substrat de Phynox (Co 2p, Cr 2p, Fe 2p, Mo 3d et Mo 3p) ne sont plus visibles. Le N et le P étant constitutifs uniquement du MPC, il est normal que ces pics soient absents au niveau du spectre XPS général après polymérisation SI-ATRP de l'HEMA sur un substrat de Phynox modifié. Le

Br 3d, toujours présent, indique que la polymérisation peut maintenir son processus de transfert de Br au cours de la croissance de la chaîne et permettra un nouvel amorçage de la polymérisation pour développer des copolymères.

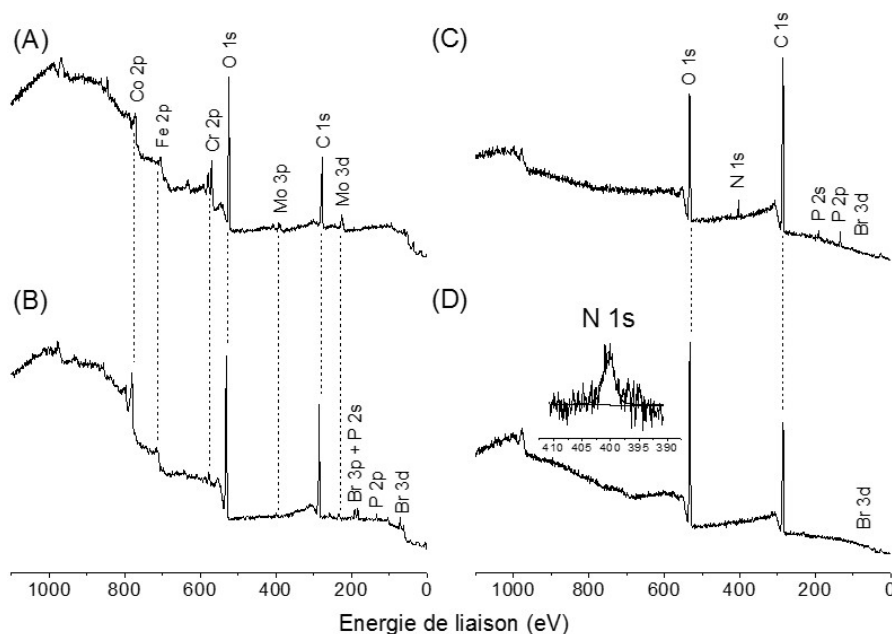


FIGURE 4.25 – Spectres généraux XPS d’un substrat de Phynox de référence (A), d’un substrat de Phynox après modification par greffage du BUPA (B) et de substrats de Phynox après polymérisation SI-ATRP du MPC (C) et de l’HEMA (D) sur substrats de Phynox modifiés.

Tout comme dans le cas de la polymérisation SI-ATRP du MPC, le spectre du niveau de cœur C 1s pour un substrat de Phynox modifié après polymérisation SI-ATRP de l’HEMA peut être analysé en quatre composantes centrées à des énergies de liaisons de 285,0 eV ($R-CH_3$), 285,7 eV ($R-CH_2-N^+-(CH_3)_3$; $R_3C-C(O)O-R$), 287,0 eV ($R-C-O-R$) et 289,4 eV ($R-C(O)O-R$) (Figure 4.26).

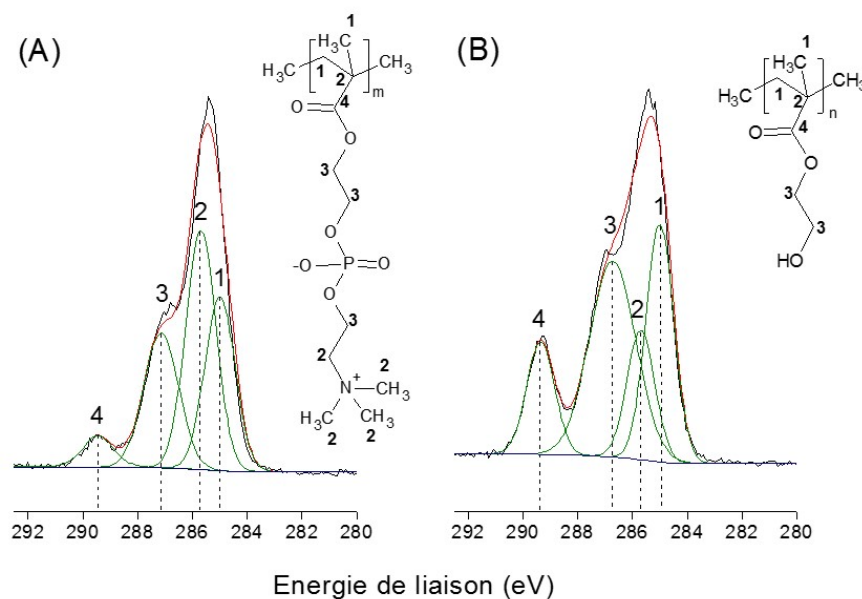


FIGURE 4.26 – Spectres XPS des niveaux de cœur C 1s de substrats de Phynox modifiés après polymérisation SI-ATRP du MPC (A) et de l'HEMA (B).

Une mesure des angles de contact (θ) montre que le PHEMA donne une valeur de θ fort proche à celle du PMPC avec un angle de 35° (Table 4.12). Cette valeur était attendue par la nature hydrophile du PHEMA et est comparable à d'autres travaux présentés dans la littérature [48, 161, 319].

Les mesures par ellipsométrie (Table 4.12) indiquent clairement que le PHEMA polymérise plus vite que le PMPC. En effet, une couche de PMPC tourne aux environs de 6,1 nm d'épaisseur alors qu'une couche de PHEMA atteint 23,1 nm. La densité de monomère greffé (σ) peut être calculée à partir des épaisseurs (ep) de chacun des polymères, de la densité à l'état sec (d) de ces polymères ($1,30 \text{ g.cm}^{-3}$ pour le PMPC et $1,15 \text{ g.cm}^{-3}$ pour le PHEMA [48]) et de la masse molaire (M) de chacun des monomères ($295,27 \text{ g.mol}^{-1}$ pour le MPC et $130,14 \text{ g.mol}^{-1}$ pour le HEMA) (Equation 4.1).

$$\sigma = \frac{ep \cdot d}{M} \quad (4.1)$$

Il apparaît que l'HEMA a une densité de monomère greffé 7,5 fois plus importante que celle du PMPC, on peut donc en conclure que l'HEMA polymérise environ 7,5 fois plus vite que le MPC.

Substrats	θ (°) $\pm 2^\circ$	ep (nm) $\pm 0,2$ nm	σ (mol.cm ⁻²)
Phynox	57	/	/
Phynox - BUPA - PMPC	32	6,1	$2,7 \cdot 10^{-9}$
Phynox - BUPA - PHEMA	35	23,1	$2,0 \cdot 10^{-8}$

TABLE 4.12 – Angles de contact (θ) d'un substrat de Phynox de référence et de substrats de Phynox après polymérisation SI-ATRP du MPC et de l'HEMA sur substrats de Phynox modifiés; épaisseurs (ep) par ellipsométrie d'une couche de PMPC et de PHEMA obtenue par polymérisation SI-ATRP sur substrats de Phynox modifiés et densités de monomères greffés (σ) au sein d'une couche de PMPC et de PHEMA.

Les analyses par voltampérométrie cyclique (Figure 4.27) après polymérisations SI-ATRP du MPC et de l'HEMA sur substrats de Phynox modifiés montrent pour chaque situation une vague d'oxydation aux environs de 375 mV/ECS (Table 4.13). Comme expliqué auparavant, ces vagues peuvent être attribuées à la dégradation du BUPA non impliqué dans le processus SI-ATRP. Le fait que la vague d'oxydation soit plus faible après polymérisation SI-ATRP de l'HEMA sur un substrat de Phynox modifié peut s'expliquer par une épaisseur plus importante de polymère et dès lors par un meilleur recouvrement de la surface. Tout comme dans le cas de la polymérisation SI-ATRP du MPC, l'épaisseur du PHEMA ne varie que très peu après analyse par voltampérométrie cyclique (de 23,1 nm à 21,2 nm). Ceci confirme l'idée que les processus d'oxydation n'altère que très peu les chaînes de polymère.

Substrats	E_{ox} (mV/ECS)	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} (A.cm ⁻²)
Phynox	209/326	-435	$1,23 \cdot 10^{-7}$
Phynox - BUPA - PMPC	375	-410	$0,79 \cdot 10^{-7}$
Phynox - BUPA - PHEMA	381	-400	$0,71 \cdot 10^{-7}$

TABLE 4.13 – Potentiels d'oxydation (E_{ox}), potentiels de corrosion (E_{corr}) et densités de courant de corrosion (i_{corr}) d'un substrat de Phynox de référence et de substrats de Phynox après polymérisation SI-ATRP du MPC et de l'HEMA sur substrats de Phynox modifiés.

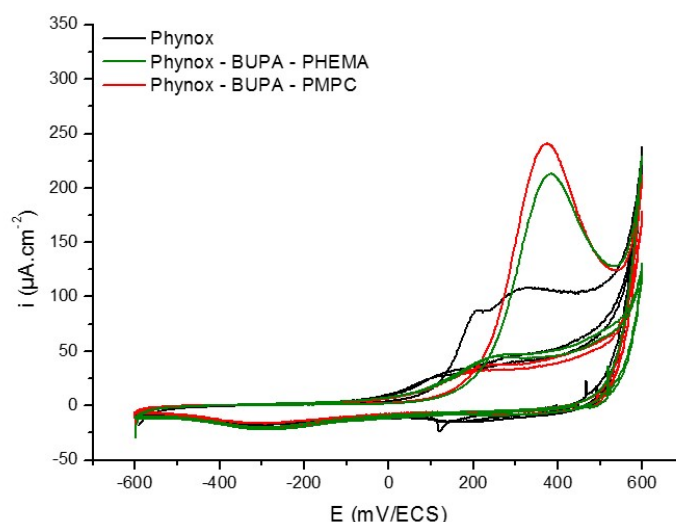


FIGURE 4.27 – Voltampérogrammes cycliques d’un substrat de Phynox de référence et de substrats de Phynox après polymérisation SI-ATRP du MPC et de l’HEMA sur substrats de Phynox modifiés.

Les courbes de polarisation (Figure 4.28) après polymérisations SI-ATRP du MPC et de l’HEMA d’un substrat de Phynox modifié montrent des effets similaires. En effet, les densités de courant de corrosion diminuent de $1,23.10^{-7} \text{ A.cm}^{-2}$ à $0,79.10^{-7} \text{ A.cm}^{-2}$ et $0,71.10^{-7} \text{ A.cm}^{-2}$ après polymérisations SI-ATRP du MPC et de l’HEMA, respectivement. Les potentiels de corrosion sont quant à eux déplacés vers des valeurs plus anodiques : de -435 mV/ECS à -410 mV/ECS et -400 mV/ECS après polymérisation SI-ATRP du MPC et de l’HEMA, respectivement. Il est intéressant de remarquer que le PMPC est quasi aussi efficace que le PHEMA en terme d’amélioration de résistance à la corrosion, et ce même avec une densité de greffage 7,5 fois plus faible que le PHEMA. En vue d’améliorer cette résistance à la corrosion, un temps de polymérisation plus long afin d’augmenter l’épaisseur de la couche de polymère, peut être envisagé. Une autre possibilité serait de chercher des effets synergiques par l’utilisation de copolymères entre le PHEMA et le PMPC. Le PHEMA permettrait de développer des couches plus épaisses tout en y associant le PMPC pour sa meilleure résistance à la corrosion.

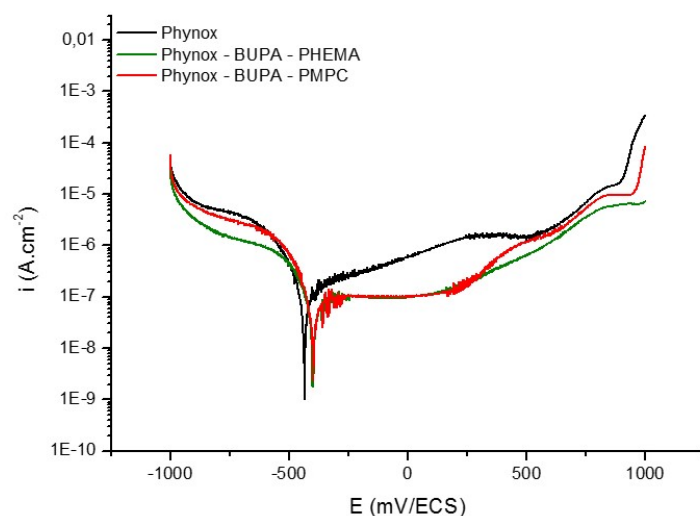


FIGURE 4.28 – Courbes de polarisation d'un substrat de Phynox de référence et de substrats de Phynox après polymérisation SI-ATRP du MPC et de l'HEMA sur substrats de Phynox modifiés.

Le spectre ATR (Figure 4.29) après polymérisation SI-ATRP du MPC a déjà été analysé précédemment mais est repris ci-dessous afin de faciliter la comparaison avec le PHEMA. Après polymérisation SI-ATRP de l'HEMA, la présence des différents modes de vibrations des groupements fonctionnels présents au sein de l'HEMA est vérifiée. Le spectre montre une bande d'absorption aux environs de 2952 cm^{-1} correspondant aux elongations (a)symétriques des groupements CH_2 et CH_3 . La bande d'absorption à 1730 cm^{-1} est attribuée aux elongations des liaisons $\text{C}=\text{O}$ des fonctions esters alors que la bande à 1454 cm^{-1} est due aux mouvements hors du plan de la liaison $\text{C}-\text{O}-\text{R}$. Les bandes d'absorptions à 1270 cm^{-1} et 1166 cm^{-1} correspondent aux elongations asymétriques et symétriques des liaisons $\text{C}-\text{O}$ présentes dans les fonctions esters. Finalement, la bande d'absorption à 1082 cm^{-1} peut être due aux elongations $\text{C}-\text{O}$ de la fonction alcool.

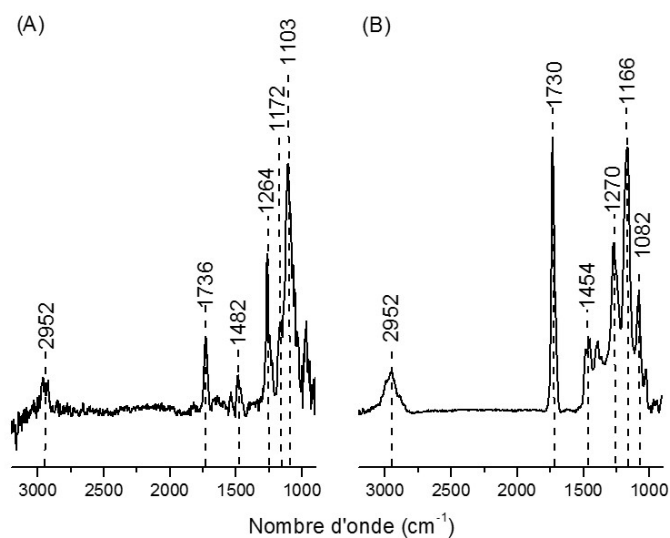


FIGURE 4.29 – Spectres infrarouge de substrats de Phynox après polymérisation SI-ATRP du MPC (A) et de l'HEMA (B) sur substrats de Phynox modifiés.

Au regard de ces résultats, la polymérisation SI-ATRP de l'HEMA, tout comme celle du MPC, s'est avérée réalisable. En effet, des revêtements hydrophiles avec une amélioration à la résistance à la corrosion ont été obtenus. Des résultats fort similaires, aussi bien en termes d'hydrophilicité que de résistance à la corrosion ont été atteints. Dans la suite de ce chapitre, la copolymérisation (bloc et statistique) du MPC et de l'HEMA en vue d'obtenir des effets synergiques sera étudiée.

4.5.2 Copolymérisations bloc et statistique du MPC et de l'HEMA

Après copolymérisations SI-ATRP bloc et statistique de l'HEMA et du MPC avec différents rapports molaires (tel que décrits dans la partie expérimentale), les substrats ont été caractérisés par XPS (Figure 4.30). Le spectre XPS général est un spectre représentatif obtenu après copolymérisation du MPC et de l'HEMA (étant donné que les différents spectres généraux XPS obtenus sont similaires, un seul a été présenté en vue de faciliter la lecture de la figure). Tout comme dans le cas des homopolymérisations du MPC et de l'HEMA une augmentation des pics des niveaux de cœur C 1s et O 1s est observée. Les niveaux de cœurs attribués au substrat de Phynox (Co 2p, Cr 2p, Fe 2p, Mo 3d et Mo 3p) ne sont également plus visibles. La présence des niveaux de cœur N 1s, P 2p et P 2s confirment la présence de MPC au sein du copolymère obtenu et donc que la copolymérisation (bloc et statistique) a bien eu lieu.

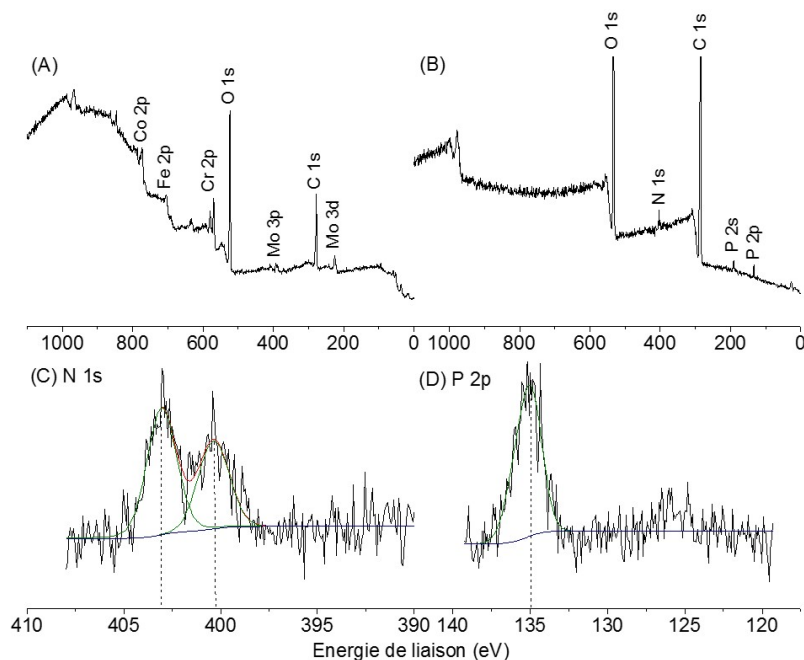


FIGURE 4.30 – Spectres généraux XPS d'un substrat de Phynox de référence (A) et d'un substrat de Phynox représentatif après copolymérisation SI-ATRP du MPC et de l'HEMA (B) sur substrats de Phynox modifiés ; spectres XPS des niveaux de cœur N 1s (C) et P 2p (D) d'un substrat de Phynox représentatif après copolymérisation SI-ATRP sur substrat de Phynox modifié (copolymérisations bloc et statistique avec différents rapports molaires).

Le niveau de cœur N 1s est décomposé en deux composantes centrées à 400,3 eV et 403,5 eV. Celles-ci sont attribuées respectivement au N présent dans le PMDETA (pouvant être piégé dans le copolymère) et au N du groupement ammonium présent dans la structure du MPC. Le niveau de cœur P 2p montre un seul pic centré à une énergie de liaison de 135,0 eV et correspond au P constitutif du MPC. Finalement, le niveau de cœur C 1s peut être analysé selon les même quatre composantes obtenues précédemment centrées à des énergies de liaisons de 285,0 eV ($R-CH_3$), 285,7 eV ($R-CH_2-N^+-(CH_3)_3$; $R_3-C-C(O)O-R$), 287,0 eV ($R-C-O-R$) et 289,4 eV ($R-C(O)O-R$)(Figure 4.31).

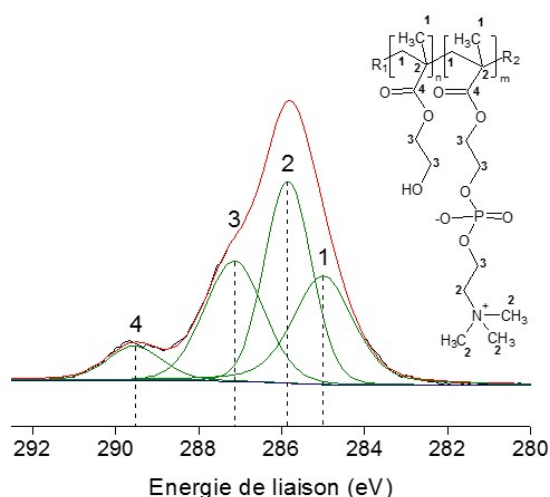


FIGURE 4.31 – Spectre XPS représentatif du niveau de cœur C 1s après copolymérisation SI-ATRP du MPC et de l'HEMA sur substrats de Phynox modifiés (copolymérisations bloc et statistique avec différents rapports molaires).

L'intégrité du PMPC formé au sein des copolymères est confirmée par des rapports P/N expérimentaux (Table 4.14, dans laquelle P et N correspondent respectivement aux aires normalisées des pics des niveaux de cœur P 2p et N 1s) proches de la composition stoechiométrique. En vue d'évaluer la proportion de chaque monomère dans les différents copolymères formés, les rapports N/C ont été calculés (où N et C correspondent respectivement aux aires normalisées des niveaux de cœur N 1s et de la composante attribuée au C de la fonction ester ($COOR$) présente aussi bien dans le MPC que dans l'HEMA). Comme la composante N 1s est seulement présente dans la structure du PMPC et que la composante C 1s ($COOR$) est présente

à la fois dans la structure du PMPC et du PHEMA, on peut donc admettre que pour m entités MPC et n entités HEMA présents dans la structure des copolymères formés, le rapport N/C (COOR) équivaut à $m/(n+m)$. Les rapports n/m peuvent être facilement calculés (Table 4.14). Dans la copolymérisation en bloc, un rapport proche de 4,9 est obtenu pour chaque rapport molaire. Cela indique une plus grande proportion d'HEMA que de MPC et dès lors une fine couche de PMPC est formée sur la couche de PHEMA. Dans la copolymérisation statistique, ces rapports sont supérieurs (aux environs de 13) à ceux obtenus dans la copolymérisation en bloc. De plus, ils augmentent avec une plus grande proportion d'HEMA. Cette observation est en accord avec le fait que l'HEMA polymérise plus vite que le MPC.

Substrats	P/N	N/C (COOR)	n/m
Phynox - BUPA - PMPC	1,1	0,83	/
Phynox - BUPA - PHEMA	/	/	/
Phynox - BUPA - P(HEMA- <i>b</i> -MPC) 1/1	1,0	0,17	4,9
Phynox - BUPA - P(HEMA- <i>b</i> -MPC) 2/1	0,9	0,17	4,9
Phynox - BUPA - P(HEMA- <i>b</i> -MPC) 4/1	1,0	0,17	5,0
Phynox - BUPA - P(HEMA- <i>s</i> -MPC) 1/1	1,1	0,07(5)	12,2
Phynox - BUPA - P(HEMA- <i>s</i> -MPC) 2/1	0,9	0,06(9)	13,5
Phynox - BUPA - P(HEMA- <i>s</i> -MPC) 4/1	1,0	0,06(3)	14,8

TABLE 4.14 – Rapports basés sur les analyses XPS après (co)polymérisations SI-ATRP du MPC et de l'HEMA (copolymérisations bloc et statistique avec différents rapports molaires) sur substrats de Phynox modifiés.

Une mesure des angles de contact (θ) montre, étonnamment, des valeurs de θ supérieures à celles obtenues dans le cas des homopolymères (Table 4.15). Indépendamment du processus de polymérisation et des rapports molaires utilisés, les valeurs varient autour de 48° . Cet effet peut s'expliquer par le fait que la surface occupée par la chaîne de PMPC est deux fois plus large que celle occupée par une chaîne de PHEMA [40]. Dans la copolymérisation en bloc, la croissance de chaînes de PHEMA mène à une couche dense, homogène et hydrophile durant la première étape de la copolymérisation. Cependant, lors de la seconde étape de copolymérisation, la croissance de chaînes de PMPC à partir de PHEMA permet une exposition aux chaînes latérales moins hydrophiles de ces polymères. Au niveau de la copoly-

mérisation statistique, le même phénomène peut être avancé. De plus, au cours de la polymérisation statistique des monomères de MPC s'intercalent avec les monomères d'HEMA. Comme les monomères de MPC sont plus volumineux que ceux de l'HEMA, une couche moins dense et moins organisée est obtenue.

Substrats	θ (°) $\pm 2^\circ$	ep (nm) $\pm 0,2$ nm	σ (mol.cm ⁻²) (HEMA)	σ (mol.cm ⁻²) (MPC)
Phynox	57	/	/	/
Phynox - BUPA - PMPC	32	6,1	/	$2,7 \cdot 10^{-9}$
Phynox - BUPA - PHEMA	35	23,1	$2,0 \cdot 10^{-8}$	/
Phynox - BUPA - P(HEMA- <i>b</i> -MPC) 1/1	49	26,2	$2,0 \cdot 10^{-8}$	$1,4 \cdot 10^{-9}$
Phynox - BUPA - P(HEMA- <i>b</i> -MPC) 2/1	47	26,7	$2,0 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-9}$
Phynox - BUPA - P(HEMA- <i>b</i> -MPC) 4/1	48	26,0	$2,0 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-9}$
Phynox - BUPA - P(HEMA- <i>s</i> -MPC) 1/1	49	28,5	$2,3 \cdot 10^{-8}$	$1,8 \cdot 10^{-9}$
Phynox - BUPA - P(HEMA- <i>s</i> -MPC) 2/1	48	28,9	$2,4 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^{-9}$
Phynox - BUPA - P(HEMA- <i>s</i> -MPC) 4/1	47	28,7	$2,4 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-9}$

TABLE 4.15 – Angles de contact (θ) d'un substrat de Phynox de référence et après (co)polymérisations SI-ATRP du MPC et de l'HEMA (copolymérisations bloc et statistique avec différents rapports molaires) sur substrats de Phynox modifiés ; épaisseurs (ep) par ellipsométrie d'une monocouche de BUPA greffée sur un substrat de Phynox, d'une couche de PMPC, de PHEMA, de P(HEMA-*b*-MPC) ou de P(HEMA-*s*-MPC) obtenue par SI-ATRP sur substrats de Phynox modifiés et densités de monomères greffés (σ) au sein d'une couche de PMPC, de PHEMA, de P(HEMA-*b*-MPC) ou de P(HEMA-*s*-MPC).

L'ellipsométrie (Table 4.15) donne des valeurs similaires pour la copolymérisation en bloc aux environs de 26 nm pour les différents rapports molaires. Cette valeur est inférieure à celle attendue (correspondant à la somme des épaisseurs des deux homopolymères pris séparément, soit 29 nm). Cependant, comme des réactions de terminaison peuvent se produire durant le processus ATRP, moins de sites de propagation sont disponibles pour la seconde étape de la copolymérisation en bloc. Ceci est en bon accord avec les résultats XPS. Au niveau de la copolymérisation statistique les valeurs oscillent autour de 28 nm. Comme cette valeur est supérieure à une couche de PHEMA, nous pouvons émettre l'hypothèse que les chaînes de MPC, plus larges que les chaînes d'HEMA, viennent gonfler la structure du copolymère en s'y intercalant.

En combinant l'équation permettant de calculer les densités σ (Equation 4.1) aux rapports n/m , la densité σ pour chacun des monomères (σ (MPC) et σ (HEMA)), dans chacun des copolymères formés, peut également être déterminée (Table 4.15).

Pour la copolymérisation en bloc, la valeur de σ (MPC) est obtenue à partir des différences d'épaisseurs entre la couche de PHEMA et de PMPC. Les valeurs obtenues sont en accord avec les observations précédentes et indiquent également une valeur plus faible de σ (MPC) ($1,4 \cdot 10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}$) comparée à celle obtenue pour l'homopolymérisation du MPC ($2,7 \cdot 10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}$), ce qui confirme une couche plus fine de PMPC. Ceci aboutit à un rapport σ (HEMA)/ σ (MPC) ~ 14 au sein du copolymère bloc final. Cette valeur est supérieure à celle obtenue par XPS vu que la profondeur d'analyse de l'XPS est limitée à l'extrême surface ($\sim 10 \text{ nm}$), qui est la partie la plus riche en PMPC dans le copolymère bloc. Ce rapport est également deux fois supérieur à la valeur qui pourrait être obtenue à partir des valeurs de σ du MPC et de l'HEMA dans les homopolymérisations. Cela signifie donc qu'une première étape de polymérisation de l'HEMA restreint par la suite la polymérisation du MPC comparativement à une monocouche de BUPA. Une moins grande densité de sites d'amorçage de polymérisations est donc disponible à partir de l'HEMA comparativement à une monocouche de BUPA.

Pour la copolymérisation statistique, en supposant que la composition est homogène à travers la couche de polymère, le rapport XPS n/m correspond au rapport σ (HEMA)/ σ (MPC). Les valeurs respectives de σ (MPC) et σ (HEMA) sont déduits des épaisseurs obtenues par ellipsométrie. Peu importe les rapports molaires, des valeurs similaires de σ (HEMA) sont obtenues (aux environs de $2,4 \cdot 10^{-8} \text{ mol.cm}^{-2}$) et sont similaires à celles obtenues pour l'homopolymérisation de l'HEMA ($2,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol.cm}^{-2}$). Une augmentation de la proportion de MPC s'accompagne d'une légère augmentation de la valeur de σ (MPC) (de $1,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}$ à $1,8 \cdot 10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}$). Le rapport σ (HEMA)/ σ (MPC) équivaut à environ 13 et confirme une fois de plus une polymérisation plus rapide de l'HEMA et dirige la densité initiale de chaîne greffée à la surface. Le fait que σ (HEMA) ne soit que peu différente de la valeur

obtenue dans le cas de l'homopolymérisation indique que les chaînes de copolymères obtenues ont une densité similaire à celles de PHEMA. L'inclusion statistique d'une entité de MPC est trop faible ou trop lente que pour avoir un effet significatif sur la densité des chaînes de copolymères.

Les rapports de réactivité de chacun des deux monomères (r (MPC) et r (HEMA)) dans la copolymérisation statistique ont été évalués en utilisant l'équation de Mayo-Lewis (Equation 4.2).

$$x - \frac{x}{y} = \frac{r(MPC)x^2}{y} - r(HEMA) \quad (4.2)$$

Dans laquelle :

$$x = \frac{[MPC]}{[HEMA]} \quad (4.3)$$

$$y = \frac{\chi(MPC)}{\chi(HEMA)} \quad (4.4)$$

$$\chi(MPC) = \frac{d[MPC]}{d[MPC] + d[HEMA]} = \frac{m}{(m+n)} \quad (4.5)$$

$$\chi(HEMA) = 1 - \chi(MPC) \quad (4.6)$$

Comme différents copolymères statistiques avec différents rapports molaires ont été synthétisés, une linéarisation de Fineman-Ross permet de déterminer les rapports de réactivités r : r (MPC) = 0,65 ; r (HEMA) = 3,37. Comme r (MPC) < 1 et r (HEMA) > 1, cela indique que nous sommes bien en présence d'un copolymère aléatoire avec des entités HEMA réagissant principalement entre elles avec l'intercalation occasionnelle d'entités de MPC. Ceci confirme bien l'hypothèse d'une polymérisation plus rapide de l'HEMA.

Les analyses par voltampérométrie cycliques (Figure 4.32) montrent une plus faible vague d'oxydation (comparée aux vagues obtenues après polymérisation SI-ATRP du MPC ou de l'HEMA sur substrats de Phynox modifiés et ce, peu importe le processus de copolymérisation ou le rapport molaire) aux environs de 440 mV/ECS (Table 4.16). Comme les couches de polymères obtenues sont plus épaisses que dans le cas des homopolymères, un meilleur recouvrement de la surface peut expliquer cette atténuation au niveau de la vague d'oxydation. Il est aussi bon de remarquer que, pour un rapport molaire donné, la densité de courant obtenue pour une vague d'oxydation est toujours inférieure dans le cas de la copolymérisation en bloc que pour la copolymérisation statistique. Ceci est un premier élément indiquant une plus grande efficacité de la copolymérisation en bloc pour empêcher l'accès à la surface de Phynox et à la dégradation de BUPA non impliquée dans le processus de polymérisation SI-ATRP.

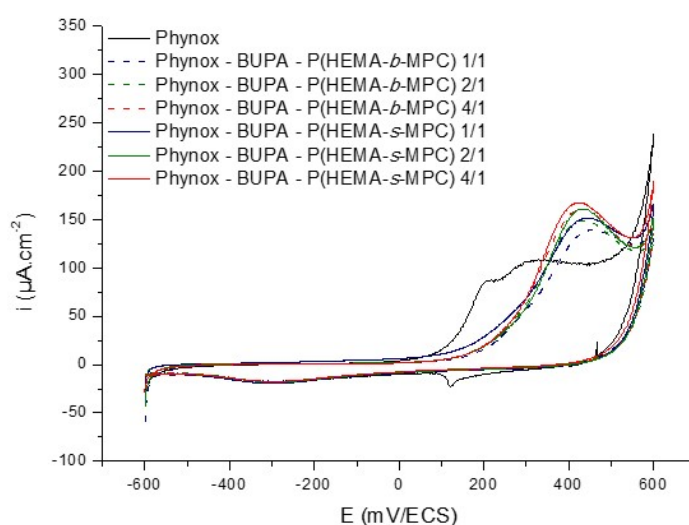


FIGURE 4.32 – Voltampérogrammes cycliques d'un substrat de Phynox de référence et de substrats de Phynox après copolymérisations SI-ATRP du MPC et de l'HEMA (bloc et statistique avec différents rapports molaires) sur substrats de Phynox modifiés.

Substrats	E_{ox} (mV/ECS)	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} (A.cm ⁻²)
Phynox	209/326	-435	1,23.10 ⁻⁷
Phynox - BUPA	376	-410	1,18.10 ⁻⁷
Phynox - BUPA - PMPC	375	-410	0,79.10 ⁻⁷
Phynox - BUPA - PHEMA	381	-400	0,71.10 ⁻⁷
Phynox - BUPA - P(HEMA- <i>b</i> -MPC) 1/1	460	-295	0,37.10 ⁻⁷
Phynox - BUPA - P(HEMA- <i>b</i> -MPC) 2/1	436	-283	0,39.10 ⁻⁷
Phynox - BUPA - P(HEMA- <i>b</i> -MPC) 4/1	431	-297	0,33.10 ⁻⁷
Phynox - BUPA - P(HEMA- <i>s</i> -MPC) 1/1	446	-355	0,53.10 ⁻⁷
Phynox - BUPA - P(HEMA- <i>s</i> -MPC) 2/1	437	-356	0,60.10 ⁻⁷
Phynox - BUPA - P(HEMA- <i>s</i> -MPC) 4/1	427	-360	0,43.10 ⁻⁷

TABLE 4.16 – Potentiels d’oxydation (E_{ox}), potentiels de corrosion (E_{corr}) et densités de courant de corrosion (i_{corr}) d’un substrat de Phynox de référence et après (co)polymérisations SI-ATRP du MPC et de l’HEMA (copolymérisations bloc et statistique avec différents rapports molaires) sur substrats de Phynox modifiés.

Les courbes de polarisation (Figure 4.33) montrent bien un effet synergique en termes de résistance à la corrosion comparé aux résultats obtenus dans le cas des homopolymères. En effet, quel que soit le processus de polymérisation, des densités de courant de corrosion plus faible (de 0,79.10⁻⁷ A.cm⁻² à 0,33.10⁻⁷ A.cm⁻²) et des potentiels de corrosion plus anodiques sont obtenus (de -410 mV/ECS à -283 mV/ECS). L’incorporation d’une fraction de MPC a donc bien un effet synergique sur la protection contre la corrosion. Qui plus est, quels que soient les rapports molaires utilisés, des densités de courant et potentiels de corrosion similaires sont obtenus aussi bien dans la copolymérisation bloc que statistique. Mais au final, la copolymérisation en bloc donne de meilleurs résultats (aux environs de 0,35.10⁻⁷ A.cm⁻² et -290 mV/ECS) que la copolymérisation statistique (aux environs de 0,50.10⁻⁷ A.cm⁻² et -355 mV/ECS). Cela signifie donc que polymériser du PMPC à partir d’une couche de PHEMA déjà présente est plus efficace que l’inclusion statistique d’entité MPC au sein d’une chaîne de PHEMA (statistiquement 1 unité de MPC toutes les 14 unités d’HEMA).

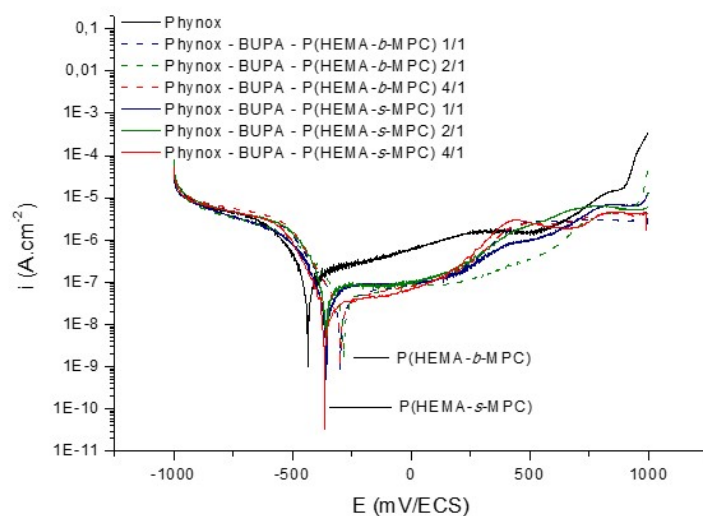


FIGURE 4.33 – Courbes de polarisation d'un substrat de Phynox de référence et de substrats de Phynox après copolymérisation SI-ATRP du MPC et de l'HEMA (bloc et statistique avec différents rapports molaires) sur substrats de Phynox modifiés.

Les analyses par infrarouge (Figure 4.34) d'un substrat de Phynox après copolymérisations SI-ATRP du MPC et de l'HEMA attestent bien la présence des différents modes de vibrations des différents groupements fonctionnels. Comme tous les spectres obtenus pour les copolymérisations bloc et statistique, avec les différents rapports molaires, sont similaires, seul un spectre caractéristique a été présenté dans la figure. Le spectre montre une bande d'absorption aux environs de 2961 cm^{-1} correspondant aux elongations (a)symétriques des groupements CH_2 et CH_3 . La bandes d'absorption à 1734 cm^{-1} est attribuée aux elongations des liaisons $\text{C}=\text{O}$ des fonctions esters alors que la bande à 1471 cm^{-1} est due aux mouvements hors du plan de la liaison $\text{C}-\text{O}-\text{R}$. La bande d'absorption à 1394 cm^{-1} peut être due aux déformations des liaisons $\text{C}-\text{H}$ présentes dans les chaînes latérales. Finalement, les bandes d'absorptions à 1270 cm^{-1} et 1166 cm^{-1} correspondent aux elongations asymétriques et symétriques des liaisons $\text{C}-\text{O}$ présentes dans les fonctions esters.

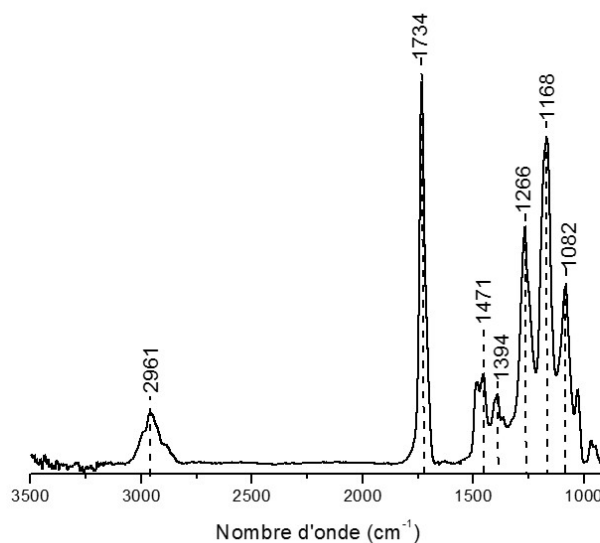


FIGURE 4.34 – Spectre infrarouge représentatif d'un substrat de Phynox après polymérisation SI-ATRP du HEMA-*co*-MPC (copolymérisation bloc et statistique avec différents rapports molaires) sur un substrat de Phynox modifié.

Au final, le caractère vivant de la polymérisation SI-ATRP a permis de développer différents copolymères (bloc et statistique avec différents rapports molaires). Les surfaces obtenues sont moins hydrophiles que celles obtenues dans le cas des homopolymérisations. Cependant des effets synergiques entre le PMPC et le PHEMA ont pu être mis en évidence. En effet, des meilleurs résultats en termes de résistance à la corrosion ont été obtenus dans le cas d'une copolymérisation en bloc.

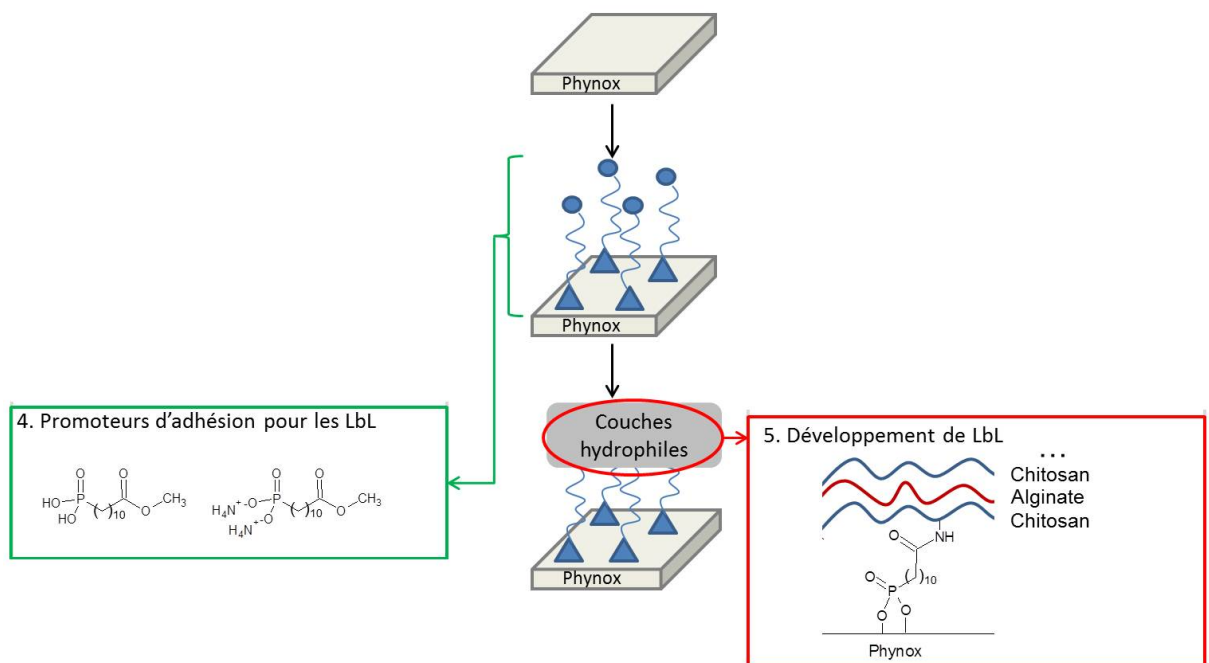
4.6 Conclusions

Au terme de ce premier chapitre de résultats, plusieurs conclusions peuvent être tirées :

- La synthèse et le greffage du BPPA et du BUPA sur substrats de Phynox se sont avérés possibles. L'étude et la comparaison du greffage entre ces deux molécules ont montré une SAM de meilleure qualité dans le cas du greffage du BUPA par rapport au BPPA. Cependant, aucune amélioration à la corrosion n'est apportée par le greffage de ces molécules.
- La polymérisation SI-ATRP du MPC sur des substrats de Phynox modifiés par le BUPA a permis d'obtenir des revêtements hydrophiles, et ce, tout en permettant d'améliorer la résistance à la corrosion.
- En vue d'améliorer encore plus la résistance à la corrosion, l'utilisation de SAMs mixtes à base de BUPA et DCPA a été étudiée. La présence de DCPA au sein de la SAM a permis d'améliorer la résistance à la corrosion du Phynox, et ce, sans empêcher par la suite la polymérisation SI-ATRP du MPC.
- La polymérisation SI-ATRP de l'HEMA sur des substrats de Phynox modifiés par le BUPA aboutit à des résultats tout à fait similaires à ceux obtenus pour la polymérisation SI-ATRP du MPC en termes d'hydrophilicité et de résistance à la corrosion.
- L'étude de la copolymérisation (bloc et statistique) de l'HEMA et du MPC a permis de mettre en avant des effets synergiques sur la résistance à la corrosion. Cependant de moins bons résultats, en terme d'hydrophilicité, ont été obtenus.

Chapitre 5

Développement de couches hydrophiles par la méthode des LbL



5.1 Introduction

Dans ce second chapitre de résultats, la technique des LbL sera utilisée en vue de développer des revêtements hydrophiles tout en essayant également d'améliorer la résistance à la corrosion des substrats de Phynox. La stratégie scientifique (Figure 5.1) mise en place dans ce chapitre comporte trois étapes.

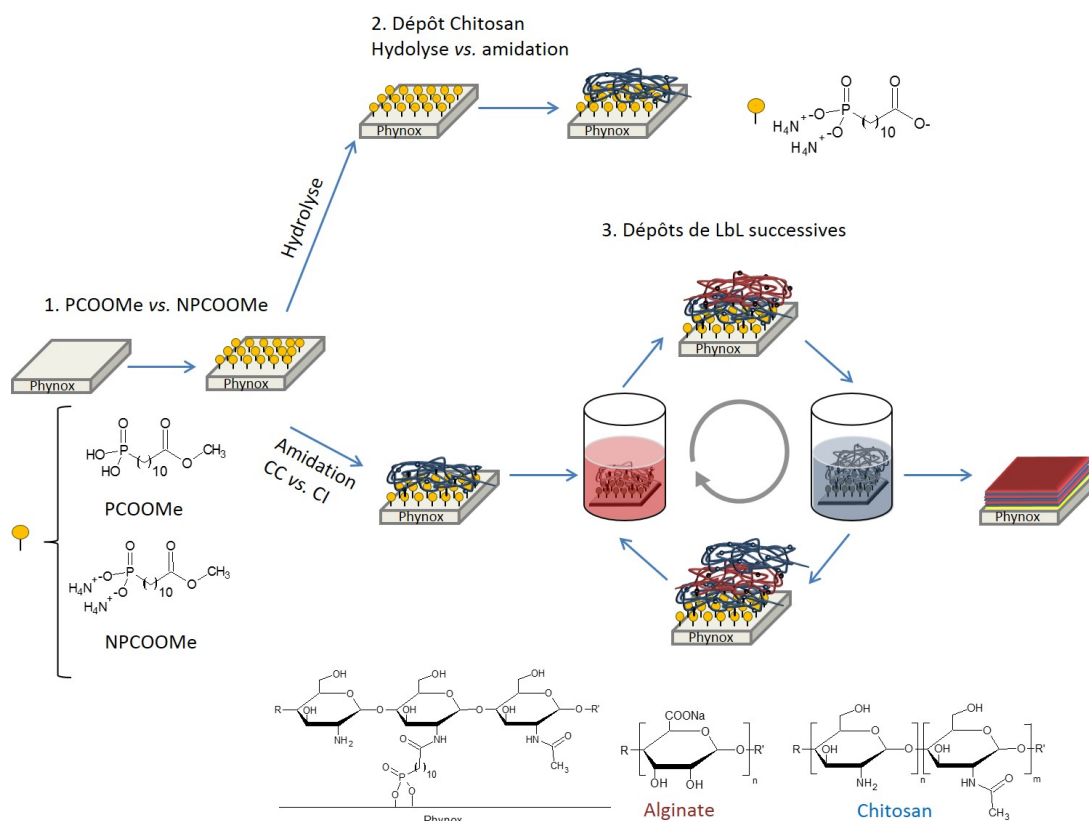


FIGURE 5.1 – Représentation schématique de la stratégie scientifique mise en place impliquant les LbL.

La première partie portera sur la comparaison du greffage entre le PCOOMe et le NPCOOMe. Ces deux molécules possèdent une fonction ester terminale qui sera utilisée, par la suite, pour le dépôt de la première couche de polyelectrolyte. La différence entre ces deux composés réside sur la nature du groupement ancreur : une fonction acide phosphonique pour le PCOOMe et une fonction phosphonate d'ammonium pour le NPCOOMe.

Par la suite, différentes méthodes de dépôt de la première couche de polyelectrolyte (le chitosan) seront comparées. La première méthode consistera en l'hydrolyse

de la fonction ester terminale du NPCOOMe en vue de générer des charges négatives qui pourront interagir de manière électrostatique avec les fonctions amines protonées présentes au sein du chitosan. La seconde méthodologie portera sur une réaction d'amidation entre la fonction ester terminale du NPCOOMe et les fonctions amines du chitosan. Différentes méthodes de chauffage seront également étudiées pour mener à bien les réactions d'amidation.

Finalement le dépôt de LbL successives à base de chitosan et d'alginate sera abordé.

5.2 Comparaison du greffage du PCOOMe et du NPCOOMe sur substrats de Phynox

Après synthèses et greffages du PCOOMe et du NPCOOMe (tel que décrits dans les annexes et la partie expérimentale), les substrats de Phynox modifiés ont été directement caractérisés. Les analyses par XPS confirment le greffage à la fois du PCOOMe et du NPCOOMe (aussi bien à T_{amb} qu'à 90 °C). Vu que les spectres sont similaires pour l'ensemble des situations, seul celui du greffage du NPCOOMe à 90 °C est illustré (Figure 5.2). Comparé à un substrat de Phynox de référence, on observe l'apparition des niveaux de cœur P 2p et P 2s. La présence de ces niveaux de cœur indiquent que le greffage a bien eu lieu. Une augmentation du pic attribué au niveau de cœur C 1s est également observée. Le niveau de cœur P 2p est quant à lui centré à une énergie de liaison de 133,3 eV et est attribué au P présent dans le groupement ancreur du PCOOMe et du NPCOOMe. Le niveau de cœur N 1s ne montre qu'une seule composante centrée à une énergie de 400,0 eV probablement due à des contaminations atmosphériques sous forme de N_2 physisorbé. L'absence de toute autre composante à plus haute énergie au sein du niveau de cœur N 1s, combiné à la présence des niveaux de cœur P 2p et P 2s, indiquent que les molécules de NPCOOMe se greffent tout en évacuant les groupements ammonium.

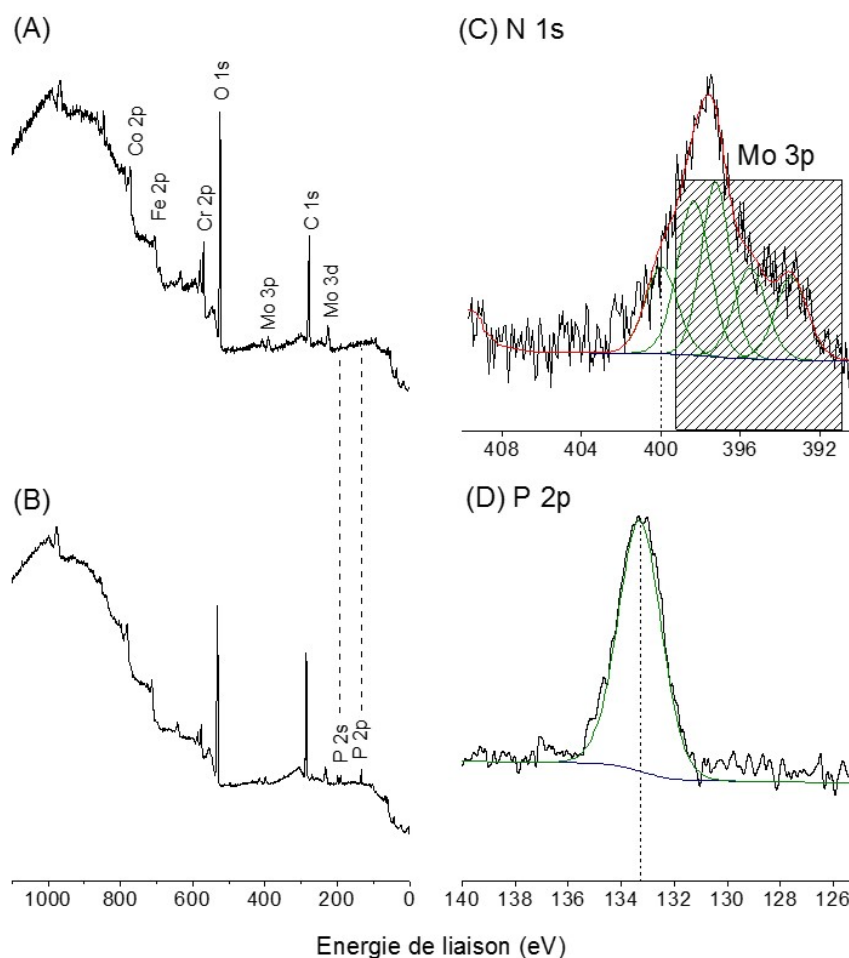


FIGURE 5.2 – Spectres généraux XPS d'un substrat de Phynox de référence (A), d'un substrat de Phynox modifié par greffage du NPCOOMe à 90 °C (B) et niveaux de cœur N 1s (C) et P 2p (D) d'un substrat de Phynox modifié par le NPCOOMe à 90 °C.

Les abondances relatives basées sur les analyses XPS (Table 5.1 ; dans laquelle C, P, Co, Cr et Fe correspondent aux aires normalisées des pics des niveaux de cœur C 1s, P 2p, Co 2p, Cr 2p et Fe 2p) montrent clairement que la quantité de molécules greffées, pour une même molécule, augmente avec la température. Qui plus est, pour une température donnée, la quantité de molécule greffée est plus importante quand la modification de la surface est faite en solution NPCOOMe qu'avec une solution de PCOOMe. L'intégrité des molécules greffées semble respectée comme l'indique les rapports C/P proches des rapports stœchiométriques. On peut également observer que le traitement par hydrolyse a un effet néfaste sur la monocouche de NPCOOMe

formée à 90 °C. En effet, le rapport $P/(Co+Cr+Fe)$ chute drastiquement de 0,21 à 0,01(5) après ce traitement.

Substrats	$P/(Co+Cr+Fe)$	C/P
Phynox	/	
Phynox - PCOOMe (T_{amb})	0,06	10,0 (12,0)
Phynox - PCOOMe (90 °C)	0,14	10,1 (12,0)
Phynox - NPCOOMe (T_{amb})	0,09	10,2 (12,0)
Phynox - NPCOOMe (90 °C)	0,21	10,7 (12,0)
Phynox - NPCOO ⁻	0,01(5)	40,1

TABLE 5.1 – Rapports basés sur les analyses XPS d'un substrat de Phynox de référence ; de substrats de Phynox après modifications par greffages du PCOOMe et du NPCOOMe à T_{amb} et à 90 °C ; d'un substrat de Phynox modifié après hydrolyse de la fonction ester terminale (les valeurs théoriques sont indiquées entre parenthèses).

Une mesure des angles de contact (θ) montre dans chaque cas une plus grande valeur de θ par rapport à un substrat de Phynox de référence (Table 5.2). Deux observations peuvent être faites. Premièrement, pour une même molécule greffée, θ est légèrement supérieur quand la solution de modification est chauffée. Deuxièmement, les valeurs de θ sont plus élevées pour le NPCOOMe que pour le PCOOMe.

Les mesures des épaisseurs (ep) par ellipsométrie (Table 5.2) montrent des épaisseurs similaires aux environs de 1,4 nm et ce, peu importe la molécule ou la température.

Substrats	θ (°)	ep (nm)
	$\pm 2^\circ$	$\pm 0,1$ nm
Phynox	51	/
Phynox - PCOOMe (T_{amb})	63	1,5
Phynox - PCOOMe (90 °C)	69	1,4
Phynox - NPCOOMe (T_{amb})	69	1,3
Phynox - NPCOOMe (90 °C)	72	1,5

TABLE 5.2 – Angles de contact (θ) d'un substrat de Phynox de référence, d'un substrat de Phynox après modification par greffages du PCOOMe et du NPCOOMe à température ambiante (T_{amb}) et à 90 °C ; épaisseurs (ep) par ellipsométrie d'une monocouche de PCOOMe et de NPCOOMe greffées sur un substrat de Phynox à température ambiante (T_{amb}) et à 90 °C.

Les analyses par voltampérométrie cycliques (Figure 5.3) indiquent des vagues d'oxydations pour les substrats de Phynox modifiés par le PCOOMe à T_{amb} et 90 °C (aux environs de 336 mV/ECS et 570 mV/ECS, respectivement) et par le NPCOOMe à T_{amb} (à 358 mV/ECS) par rapport à un substrat de référence (Table 5.3). Ces vagues d'oxydation peuvent être attribuées à la dégradation des monocouches greffées. En effet une plus grande proportion de molécules greffées (comme démontré par XPS) entraîne une plus grande densité de courant. Un comportement complètement différent est observé dans le cas du NPCOOMe greffé à 90 °C. En effet, aucune vague d'oxydation n'est observée et un taux de blocage de 82 % est calculé. Cela montre clairement un meilleur greffage du NPCOOMe à 90 °C que dans les autres conditions.

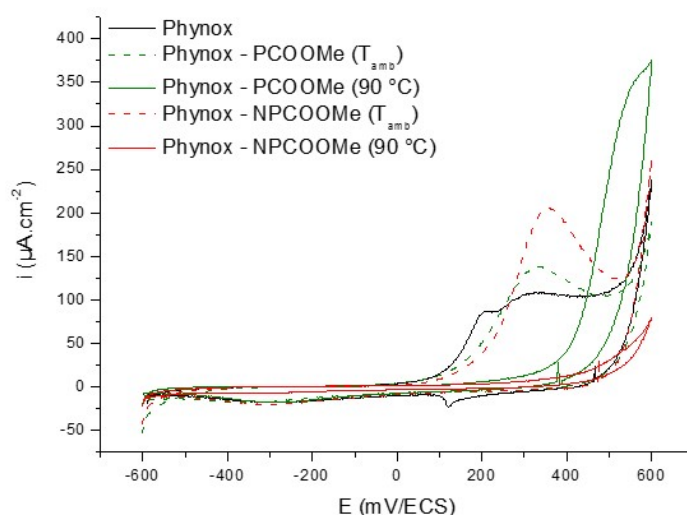


FIGURE 5.3 – Voltampérogrammes cycliques d'un substrat de Phynox de référence, d'un substrat de Phynox après modifications par greffages du PCOOMe et du NPCOOMe à température ambiante (T_{amb}) et à 90 °C.

Substrats	E_{ox} (mV/ECS)	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} (A.cm ⁻²)
Phynox	209/326	-435	1,23.10 ⁻⁷
Phynox - PCOOMe (T_{amb})	336	-380	0,29.10 ⁻⁷
Phynox - PCOOMe (90 °C)	570	-364	0,67.10 ⁻⁷
Phynox - NPCOOMe (T_{amb})	358	-315	0,30.10 ⁻⁷
Phynox - NPCOOMe (90 °C)	/	-235	0,19.10 ⁻⁷

TABLE 5.3 – Potentiels d’oxydation (E_{ox}), potentiels de corrosion (E_{corr}) et densités de courant de corrosion (i_{corr}) d’un substrat de Phynox de référence, d’un substrat de Phynox après modifications par greffages du PCOOMe et du NPCOOMe à température ambiante (T_{amb}) et à 90 °C.

Les courbes de polarisation (Figure 5.4) montrent dans tous les cas une inhibition anodique avec une diminution des densités de courants de corrosion (de 1,23.10⁻⁷ A.cm⁻² à 1,95.10⁻⁸ A.cm⁻²) et un déplacement des potentiels de corrosions vers des valeurs plus anodiques (de -435 mV/ECS à -235 mV/ECS)) (Table 5.3). L’inhibition anodique la plus forte est observée dans le cas d’un substrat de Phynox modifié par le NPCOOMe à 90 °C.

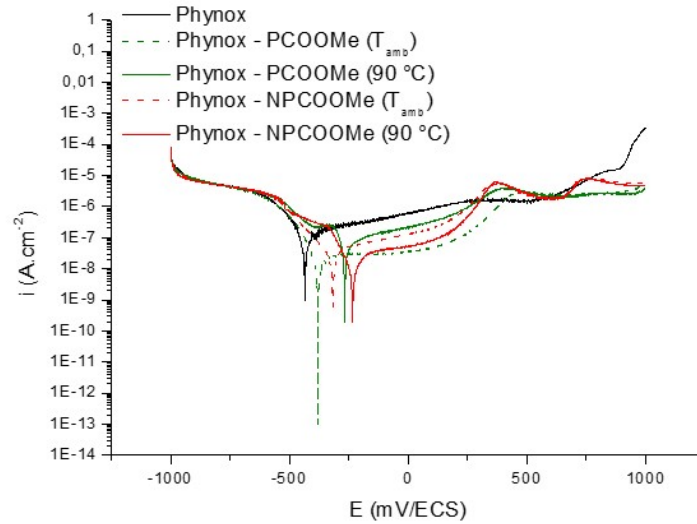


FIGURE 5.4 – Courbes de polarisation d’un substrat de Phynox de référence, d’un substrat de Phynox après modifications par greffages du PCOOMe et du NPCOOMe à température ambiante (T_{amb}) et à 90 °C.

Au regard de ces résultats, le greffage du NPCOOMe à 90 °C aboutit à de meilleurs résultats en termes de qualité de greffage et d'amélioration à la résistance à la corrosion apportée à un substrat de Phynox de référence. Ces conditions de greffage sont donc gardées pour la suite de ces travaux qui consiste au dépôt de la première couche de polyélectrolyte (le chitosan).

5.3 Dépôt de la première couche de polyélectrolyte sur substrats de Phynox modifiés par le NPCOOMe

Dans cette partie, l'hydrolyse de la fonction terminale du NPCOOMe greffé en vue de générer une charge négative à la surface (NPCOO^-) et une réaction d'amidation entre cette fonction ester terminale du NPCOOMe et les fonctions amines présentes au sein de la structure du chitosan seront comparés pour le dépôt de la première couche de polyélectrolyte (NPCOO^- - 1 et NPCON - 1, respectivement). Dans le premier cas, des interactions électrostatiques entre le NPCOO^- et les fonctions amines protonées du chitosan ont lieu. Dans le second cas, des liens covalents ($\text{R}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{R}$) sont formés suite à la réaction d'amidation.

Les analyses XPS (Figure 5.5) confirment la présence de la première couche de chitosan dans l'ensemble des situations. En effet, comparé à un substrat de Phynox de référence, la présence du pic du niveau de cœur N 1s est observée (étant donné que tous les spectres généraux sont similaires, uniquement celui correspondant à la première couche de chitosan déposée par réaction d'amidation sous chauffage par induction est présenté dans la figure). Les niveaux de cœur N 1s peuvent être analysés en trois composantes centrées à des énergies de liaison de 399,9 eV, 400,8 eV et 402,4 eV. Ces composantes sont attribuées aux différents atomes de N présents dans la structure du chitosan : ceux des fonction amines, des fonctions amides et ceux des amines protonées, respectivement.

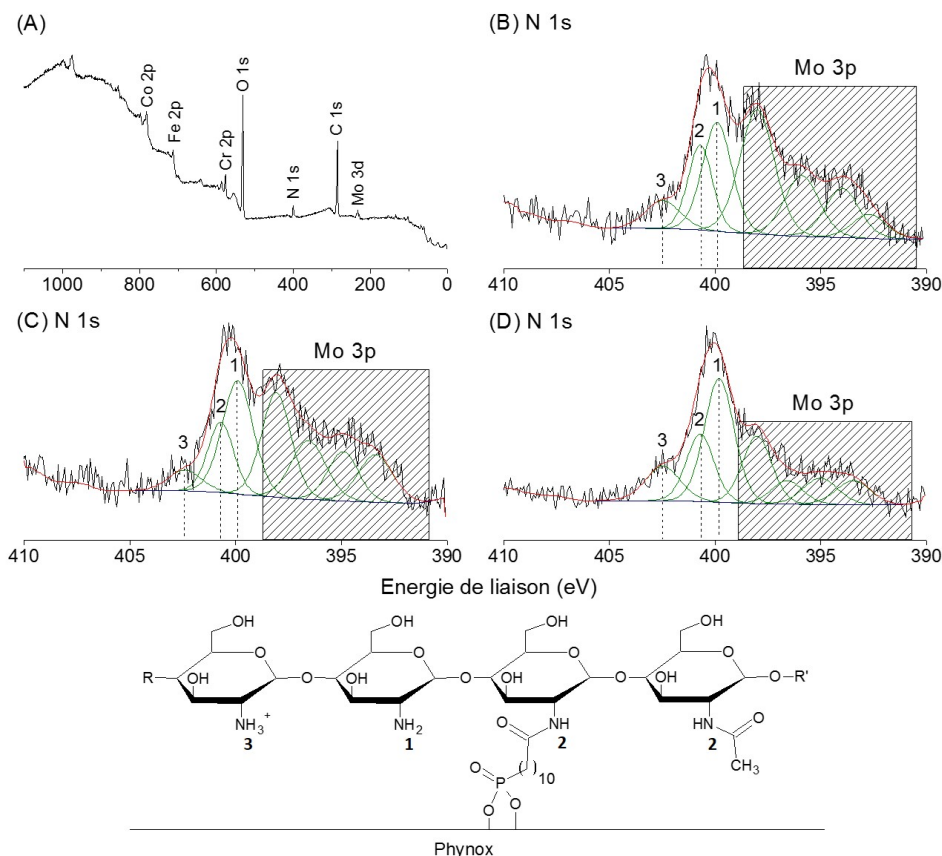


FIGURE 5.5 – Spectre général XPS d'un substrat de Phynox modifié après dépôt de la première couche de chitosan par réaction d'amidation sous chauffage par induction (A) ; niveaux de cœur N 1s d'un substrat de Phynox après dépôt de la première couche de chitosan par interactions électrostatiques (B), par réaction d'amidation sous chauffage conventionnel (C) ou sous chauffage par induction (D).

Les rapports basés sur les analyses XPS (Table 5.4 ; dans laquelle C, N, Co, Cr et Fe correspondent respectivement aux aires normalisés des niveaux de cœur C 1s, N 1s, Co 2p, Cr 2p et Fe 2p) montrent des rapports $C/(Co+Cr+Fe)$ et $N/(Co+Cr+Fe)$ plus importants dans le cas de la première couche déposée par réaction d'amidation (peu importe le type de chauffage) que dans le cas de la première couche déposée par interactions électrostatiques. Ceci peut s'expliquer par la dégradation de la monocouche suite au traitement par hydrolyse de la fonction ester terminale. Dès lors, moins d'interactions électrostatiques sont possibles. La comparaison des rapports pour la première couche de chitosan déposée par amidation sous chauffages conventionnel et induction montre que des valeurs plus importantes sont obtenues dans le cas de l'amidation réalisée sous chauffage par induction. L'aspect localisé et

direct du chauffage par induction semble être plus efficace.

Substrats	C/(Co+Cr+Fe)	N/(Co+Cr+Fe)
Phynox - NPCOO ⁻ - 1	0,45	0,02(5)
Phynox - NPCON - 1 (CC)	0,57	0,03(1)
Phynox - NPCON - 1 (CI)	1,19	0,04(2)

TABLE 5.4 – Rapports basés sur les analyses XPS d’un substrat de Phynox modifié après de la première couche de chitosan par interactions électrostatiques (NPCOO⁻ -1) ou par réaction d’amidation (NPCON - 1) sous chauffage conventionnel (CC) ou sous induction (CI).

Les analyses XPS après l’expérience de désorption de la première couche de chitosan (tel que décrit dans la partie expérimentale) donne un rapport N/(Co+Cr+Fe) non modifié dans le cas de la première couche liée de manière covalente par réaction d’amidation alors que ce rapport est divisé par deux (de 0,04 à 0,02) pour une première couche de chitosan déposée par interactions électrostatiques. Cela montre un caractère plus robuste du lien quand ce dernier est créé par réaction d’amidation.

Une mesure des angles de contact (θ) montre après hydrolyse de la fonction ester terminale une légère diminution de la valeur de θ (Table 5.5). Cette diminution est probablement due à la dégradation de la monocouche de NPCOOMe suite au traitement nécessaire à l’hydrolyse. Cependant, après le dépôt de la première couche de chitosan, peu importe le processus de dépôt ou de chauffage, des valeurs similaires de θ sont observées. Ces valeurs sont proches de celles rencontrées dans la littérature [121, 320–324].

Une analyse par ellipsométrie (Table 5.5) indique des valeurs d’épaisseurs (ep) aux environs de 1,4 nm pour après dépôt de la première couche de chitosan par amidation. Les mesures obtenues pour le dépôt de la première couche de chitosan par interactions électrostatiques donnent des résultats très variables, empêchant de tirer une valeur moyenne correcte.

Substrats	θ (°) $\pm 2^\circ$	ep (nm) $\pm 0,1$ nm
Phynox	51	/
Phynox - NPCOOMe (90 °C)	72	1,5
Phynox - NPCOO ⁻	67	/
Phynox - NPCOO ⁻ - 1	81	/
Phynox - NPCON - 1 (CC)	82	1,4
Phynox - NPCON - 1 (CI)	80	1,5

TABLE 5.5 – Angles de contact (θ) et épaisseurs (ep) d'un substrat de Phynox de référence, d'un substrat de Phynox après modification par greffage du NPCOOMe à 90 °C, d'un substrat de Phynox après hydrolyse de la fonction ester terminale du NPCOOMe (NPCOO⁻) et de substrats de Phynox après le dépôt de la première couche de chitosan par interactions électrostatiques (NPCOO⁻ - 1) ou par réaction d'amidation (NPCON - 1) par chauffage conventionnel (CC) ou par chauffage par induction (CI).

Alors que le voltampérogramme cyclique d'un substrat de Phynox modifié par le NPCOOMe à 90 °C montrait un taux de blocage de 82 %, les courbes obtenues montrent clairement que le traitement par hydrolyse a un impact négatif (Figure 5.6). En effet une vague d'oxydation après hydrolyse apparaît à 332 mV/ECS (Table 5.6). Les analyses par XPS avaient montré une dégradation de la monocouche après hydrolyse. La surface étant facilement accessible, cette vague peut donc être attribuée à la dégradation du NPCOOMe restant après hydrolyse. Après le dépôt de la première couche de chitosan par interactions électrostatiques une vague d'oxydation à 387 mV/ECS est observée. La faible quantité de chitosan déposée sur la surface rend la dégradation de la monocouche sous-jacente légèrement plus difficile. Cependant quand la première couche de chitosan est déposée par réaction d'amidation, une passivation de la surface est observée. Des taux de blocage similaires sont calculés quand la réaction d'amidation a lieu par chauffage conventionnel (43 %) ou par chauffage par induction (44 %).

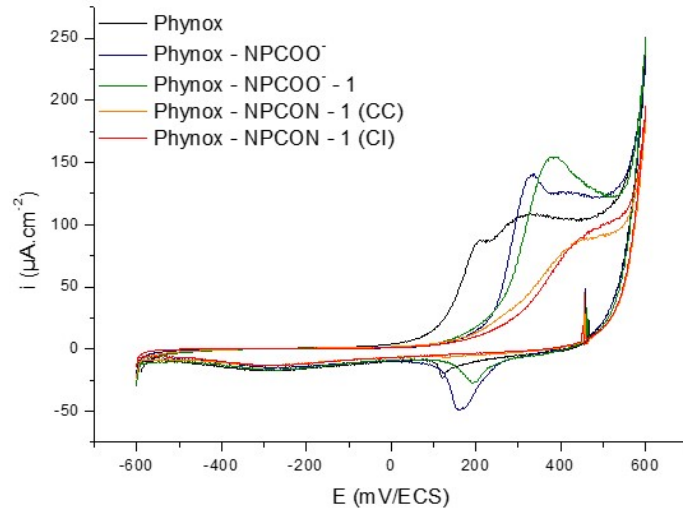


FIGURE 5.6 – Voltampérogrammes cycliques d'un substrat de Phynox de référence, d'un substrat de Phynox après hydrolyse de la fonction ester terminale du NPCOOME (NPCOO^-) et de substrats de Phynox après le dépôt de la première couche de chitosan par interaction électrostatique ($\text{NPCOO}^- - 1$) ou par réaction d'amidation (NPCON - 1) par chauffage conventionnel (CC) ou par chauffage par induction (CI).

Substrats	E_{ox} (mV/ECS)	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} (A.cm ⁻²)
Phynox	209/326	-435	$1,23.10^{-7}$
Phynox - NPCOO^-	332	-299	$0,36.10^{-7}$
Phynox - $\text{NPCOO}^- - 1$	387	-308	$0,31.10^{-7}$
Phynox - NPCON - 1 (CC)	/	-339	$0,15.10^{-7}$
Phynox - NPCON - 1 (CI)	/	-361	$0,12.10^{-7}$

TABLE 5.6 – Potentiels d'oxydation (E_{ox}), potentiels de corrosion (E_{corr}) et densités de courant de corrosion (i_{corr}) d'un substrat de Phynox de référence, d'un substrat de Phynox après hydrolyse de la fonction ester terminale du NPCOOME (NPCOO^-) et de substrats de Phynox après le dépôt de la première couche de chitosan par interaction électrostatique ($\text{NPCOO}^- - 1$) ou par réaction d'amidation (NPCON - 1) par chauffage conventionnel (CC) ou par chauffage par induction (CI).

Une fois de plus, les courbes de polarisation (Figure 5.7) indiquent une inhibition anodique avec une diminution des densités de courants de corrosion et un déplacement des potentiels de corrosions vers des valeurs plus anodiques dans l'ensemble des situations. Le dépôt de la première couche de chitosan sur un substrat de Phynox après hydrolyse donne des densités de courants (de l'ordre de $3,1.10^{-8}$ A.cm⁻²) et potentiels de corrosion (aux environs de -308 mV/ECS) similaires à ceux obtenus dans

le cas du substrat de Phynox après hydrolyse. Quand la première couche de chitosan est déposée par réaction d'amidation, des résultats légèrement meilleurs sont obtenus. Des densités de courant de corrosion plus faibles (de l'ordre de $1,3 \cdot 10^{-8} \text{ A.cm}^{-2}$) et des potentiels de corrosions plus anodiques (aux environs de 350 mV/ECS) sont obtenus.

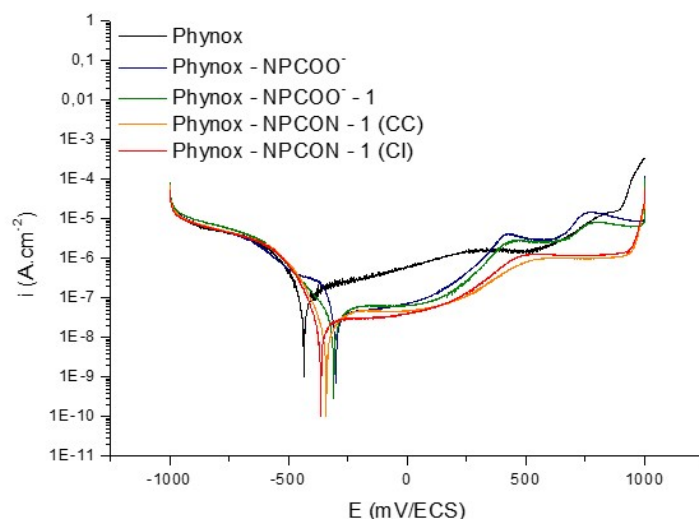


FIGURE 5.7 – Courbes de polarisation d'un substrat de Phynox de référence, d'un substrat de Phynox après hydrolyse de la fonction ester terminale du NPCOOME (NPCOO^-) et de substrats de Phynox après le dépôt de la première couche de chitosan par interaction électrostatique ($\text{NPCOO}^- - 1$) ou par réaction d'amidation ($\text{NPCON} - 1$) par chauffage conventionnel (CC) ou par chauffage par induction (CI).

Au final, le dépôt de la première couche de chitosan par amidation semble plus efficace que les interactions électrostatiques. En effet, le traitement par hydrolyse s'est avéré néfaste pour la couche de NPCOOME greffée ; en conséquence, de meilleurs résultats en terme de résistance à la corrosion ainsi qu'une meilleure adhérence de la première couche de chitosan ont été observés. Concernant le dépôt de la première couche de chitosan par amidation, même si aucune différence majeure entre le chauffage conventionnel et le chauffage par induction ne peut être faite par électrochimie, les analyses par XPS ont montré une plus grande proportion de chitosan greffé quand la réaction par amidation est réalisée sous chauffage par induction.

5.4 Dépôt de LbL successives

Les analyses XPS (Figure 5.8) après le dépôt de six couches successives de polyélectrolytes (dont la première couche a été déposée par réaction d'amidation sous CI tel que décrit dans la partie expérimentale) montrent une forte augmentation des intensités des pics des niveaux de cœur C 1s et O 1s, ainsi qu'une diminution des niveaux de cœur Co 2p, Cr 2p et Fe 2p comparativement au spectre général XPS obtenu après le dépôt de la première couche de polyélectrolyte (Figure 5.5).

Le niveau de cœur N 1s peut être analysé en trois composantes centrées à des énergies de liaison de 399,8 eV, 400,7 eV et 402,3 eV. Ces composantes sont attribuées aux différents atomes de N présents dans la structure du chitosan : respectivement ceux des fonctions amines, des fonctions amides et ceux des amines protonées.

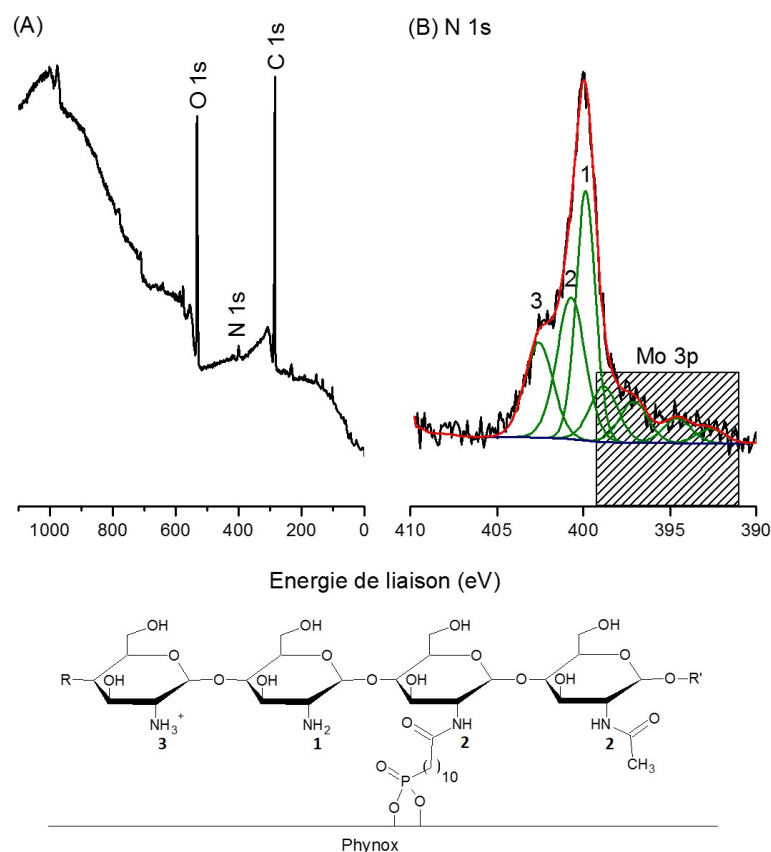


FIGURE 5.8 – Spectre général XPS (A) et niveau de cœur N 1s (B) d'un substrat de Phynox modifié après le dépôt de six couches successives de polyélectrolytes.

Les rapports basés sur les analyses XPS (Table 5.7) montrent une augmentation du rapport $C/(Co+Cr+Fe)$ (de 1,19 à 2,86) avec le nombre de couches de polyélectrolytes. Qui plus est, le rapport $N/(Co+Cr+Fe)$ augmente également avec un nombre croissant de couches de chitosan (de 0,04 à 0,09). Tout ceci confirme bien le dépôt successif de polyélectrolytes.

Substrats	$C/(Co+Cr+Fe)$	$N/(Co+Cr+Fe)$
Phynox - NPCOO ⁻ -1	0,45	0,02(5)
Phynox - NPCON - 1 (CC)	0,57	0,03(1)
Phynox - NPCON - 1 (CI)	1,19	0,04(2)
Phynox - NPCON - 2 (CI)	1,44	0,05(2)
Phynox - NPCON - 3 (CI)	1,85	0,06(5)
Phynox - NPCON - 4 (CI)	2,15	0,07(0)
Phynox - NPCON - 5 (CI)	2,46	0,08(4)
Phynox - NPCON - 6 (CI)	2,86	0,08(9)

TABLE 5.7 – Rapports basés sur les analyses XPS d'un substrat de Phynox modifié après dépôt la première couche de chitosan par interactions électrostatiques (NPCOO⁻ -1) ou par réaction d'amidation (NPCON - 1) sous chauffage conventionnel (CC) ou sous induction (CI) et après dépôts successifs de polyélectrolytes (1 = première couche (chitosan) ; 2 = deuxième couche (alginate) ; 3 = troisième couche (chitosan) ; 4 = quatrième couche (alginate) ; 5 = cinquième couche (chitosan) ; 6 = sixième couche (alginate)).

Une mesure des angles de contact (θ) montre une variation des valeurs de θ de 87° à 55° (Figure 5.9), avec le dépôt successif de couches de chitosan et d'alginate. L'importance de la monocouche sous-jacente a été mise également en évidence en immergeant un substrat de Phynox non modifié dans des bains successifs de polyélectrolytes. Aucune variation significative de θ n'est observée dans ce cas et les valeurs sont proches de 55°, valeur proche d'un substrat de Phynox de référence. Ceci met clairement en avant l'importance du NPCOOMe.

La détermination des épaisseurs (ep) par ellipsométrie montre une augmentation linéaire de l'épaisseur avec le nombre de couches de polyélectrolytes déposées (Figure 5.10). Par couche ajoutée, l'épaisseur totale augmente de 1,3 nm à 1,5 nm.

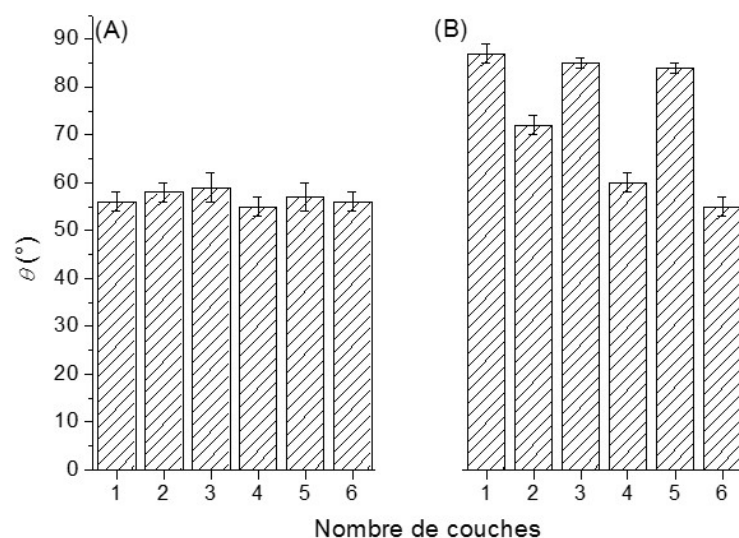


FIGURE 5.9 – Angles de contact (θ) d'un substrat de Phynox de référence après immersions successives dans une solution de chitosan et d'alginate (A) et d'un substrat de Phynox modifié après dépôt de six couches successives de polyélectrolytes avec la première couche de chitosan liée à la surface par réaction d'amidation entre le chitosan et le NPCOOMe (1 = première couche (chitosan) ; 2 = deuxième couche (alginate) ; 3 = troisième couche (chitosan) ; 4 = quatrième couche (alginate) ; 5 = cinquième couche (chitosan) ; 6 = sixième couche (alginate)) (B).

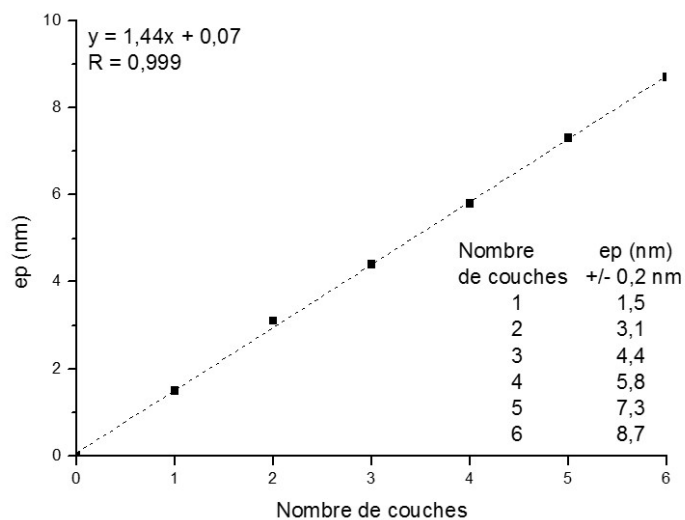


FIGURE 5.10 – Epaisseurs (ep) par ellipsométrie d'une substrat de Phynox modifié après dépôt de six couches successives de polyélectrolytes avec la première couche de chitosan liée à la surface par réaction d'amidation entre le chitosan et le NPCOOMe (1 = première couche (chitosan) ; 2 = deuxième couche (alginate) ; 3 = troisième couche (chitosan) ; 4 = quatrième couche (alginate) ; 5 = cinquième couche (chitosan) ; 6 = sixième couche (alginate)).

Les analyses par voltampérométrie cyclique (Figure 5.11) montrent que le dépôt de multicouches entraîne une passivation de la surface. Le taux de blocage augmente avec le nombre de couches déposées allant de 44 % pour la première couche à 91 % pour la sixième couche.

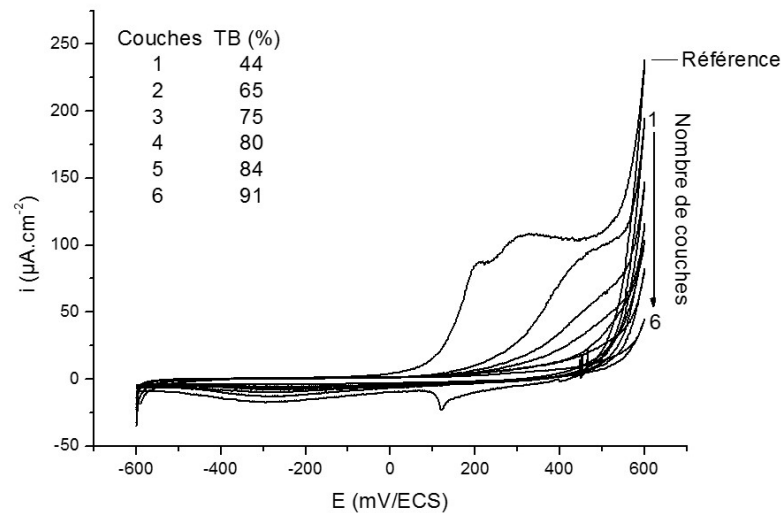


FIGURE 5.11 – Voltampérogrammes cycliques d'un substrat de Phynox de référence et de substrats de Phynox modifiés après dépôt de six couches successives de polyélectrolyte avec la première couche de chitosan liée à la surface par réaction d'amidation entre le chitosan et le NPCOOMe (1 = première couche (chitosan) ; 2 = deuxième couche (alginate) ; 3 = troisième couche (chitosan) ; 4 = quatrième couche (alginate) ; 5 = cinquième couche (chitosan) ; 6 = sixième couche (alginate)).

Substrats	E_{ox} (mV/ECS)	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} (A.cm ⁻²)
Phynox	209/326	-435	1,23.10 ⁻⁷
Phynox - NPCON - 1 (CI)	480	-361	0,12.10 ⁻⁷
Phynox - NPCON - 2 (CI)	/	-388	0,31.10 ⁻⁷
Phynox - NPCON - 3 (CI)	/	-394	0,34.10 ⁻⁷
Phynox - NPCON - 4 (CI)	/	-388	0,31.10 ⁻⁷
Phynox - NPCON - 5 (CI)	/	-341	0,15.10 ⁻⁷
Phynox - NPCON - 6 (CI)	/	-375	0,28.10 ⁻⁷

TABLE 5.8 – Potentiels d'oxydation (E_{ox}), potentiels de corrosion (E_{corr}) et densités de courant de corrosion (i_{corr}) d'un substrat de Phynox de référence et de substrats de Phynox modifiés après dépôt de six couches successives de polyélectrolyte avec la première couche de chitosan liée à la surface par réaction d'amidation entre le chitosan et le NPCOOMe (1 = première couche (chitosan) ; 2 = deuxième couche (alginate) ; 3 = troisième couche (chitosan) ; 4 = quatrième couche (alginate) ; 5 = cinquième couche (chitosan) ; 6 = sixième couche (alginate)).

Les courbes de polarisation (Figure 5.12) montrent une certaine variabilité au niveau des densités de courant (de $1,53 \cdot 10^{-8} \text{ A.cm}^{-2}$ à $3,43 \cdot 10^{-8} \text{ A.cm}^{-2}$) et potentiels de corrosion (de -394 mV/ECS à -341 mV/ECS) (Table 5.8). Cependant, dans tous les cas, des densités de courants de corrosions plus faibles sont obtenues par rapport à un substrat de Phynox de référence. Des valeurs de potentiels plus anodiques sont également observées. Tout ceci est favorable en termes de résistance à la corrosion.

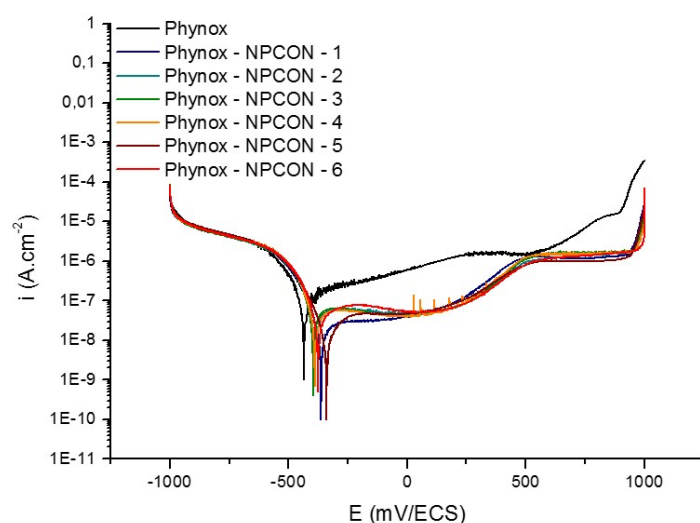


FIGURE 5.12 – Courbes de polarisation d'un substrat de Phynox de référence et de substrats de Phynox modifiés après dépôt de six couches successives de polyélectrolyte avec la première couche de chitosan liée à la surface par réaction d'amidation entre le chitosan et le NPCOOMe (1 = première couche (chitosan) ; 2 = deuxième couche (alginate) ; 3 = troisième couche (chitosan) ; 4 = quatrième couche (alginate) ; 5 = cinquième couche (chitosan) ; 6 = sixième couche (alginate)).

La faisabilité du dépôt de multicouches a donc été démontrée. Ces couches de chitosan et d'alginate apportent une amélioration de la résistance à la corrosion. La technique des angles de contact a également mis en avant le comportement typique du dépôt de couches de polyélectrolytes. Des valeurs plus hydrophiles sont obtenues avec l'alginate (de l'ordre de 55°) par rapport au chitosan (aux environs de 85°).

5.5 Conclusions

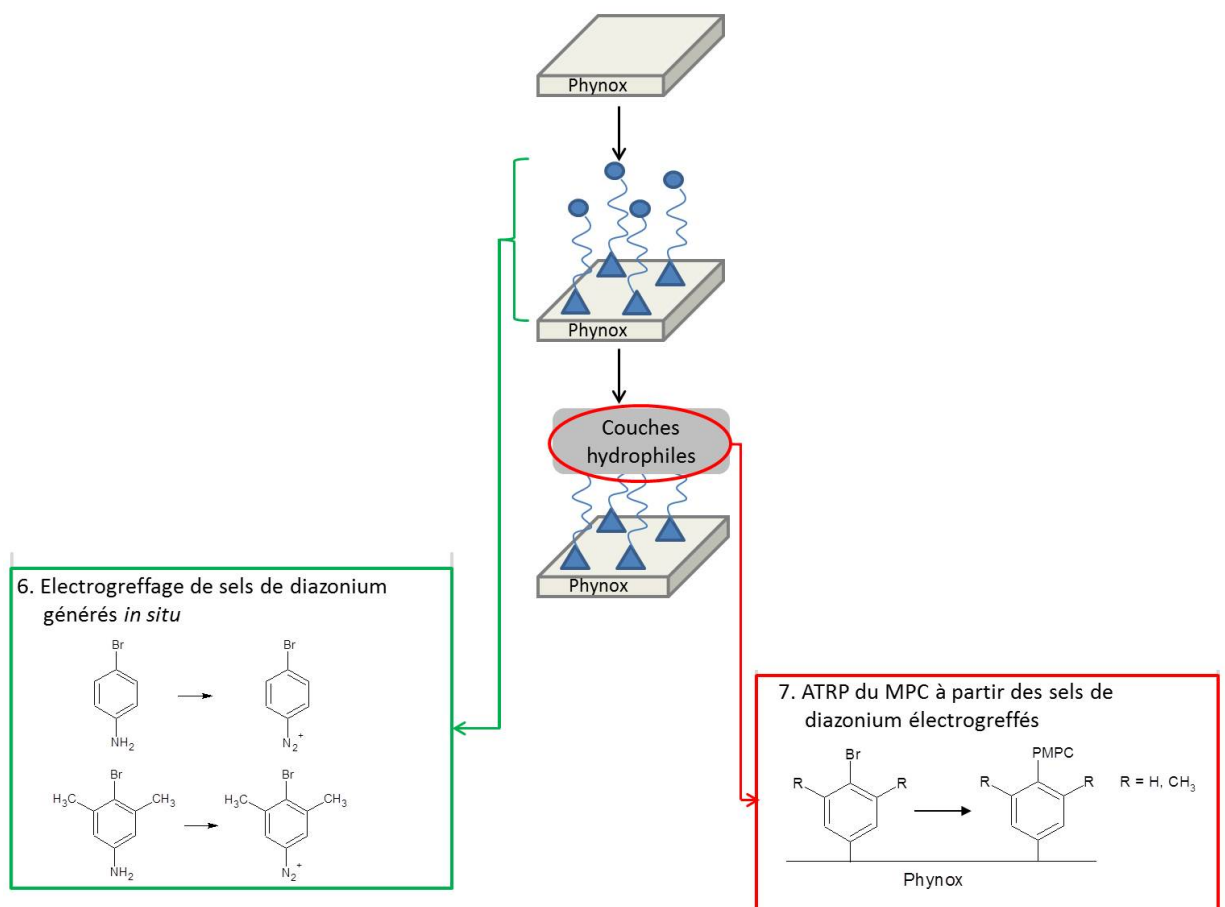
Au terme de ce second chapitre de résultats, plusieurs conclusions peuvent être faites :

- Le NPCOOMe a été synthétisé à partir du PCOOMe. Le greffage de ces deux molécules a été étudié et de meilleures SAMs en termes de résistance à la corrosion ont été obtenues avec le NPCOOMe.
- La capacité d’une SAM de NPCOOMe à agir comme promoteur d’adhésion pour la première couche de polyélectrolyte selon deux méthodes a également été démontrée.
 1. La première méthode consistait en l’hydrolyse de la fonction ester terminale du NPCOOMe pour générer des charges négatives afin de permettre des interactions électrostatiques avec les fonctions amines protonées du chitosan. Cependant le traitement par hydrolyse s’est avéré néfaste pour la couche de NPCOOMe et une faible quantité de chitosan a pu être déposée.
 2. La seconde méthode reposait sur la formation d’une liaison covalente amide entre la fonction ester terminale du NPCOOMe et les fonctions amines du chitosan. Cette réaction d’amidation a été menée sous chauffage conventionnel et sous chauffage par induction. Comparativement au procédé par hydrolyse, une plus grande quantité de chitosan est déposée par réaction d’amidation (peu importe la méthode de chauffage). Cependant, le chauffage par induction aboutit à une plus grande quantité de chitosan déposé par rapport au chauffage conventionnel.
- La faisabilité du dépôt de LbL à base de chitosan et d’alginate a également été démontrée. Ces couches de polyélectrolytes ont un effet bénéfique en termes de résistance à la corrosion par rapport à un substrat de Phynox de référence. Les mesures des angles de contact ont également montré un comportement typique des LbL avec des valeurs alternantes entre les différentes couches (de 87° à 55°).

Chapitre 6

Les sels de diazonium comme amorceurs de polymérisation

SI-ATRP



6.1 Introduction

Dans ce chapitre, l'électrogreffage de sels de diazonium comme amorceurs de polymérisation SI-ATRP sera étudié. La stratégie scientifique (Figure 6.1) repose sur les trois étapes illustrées ci-dessous.

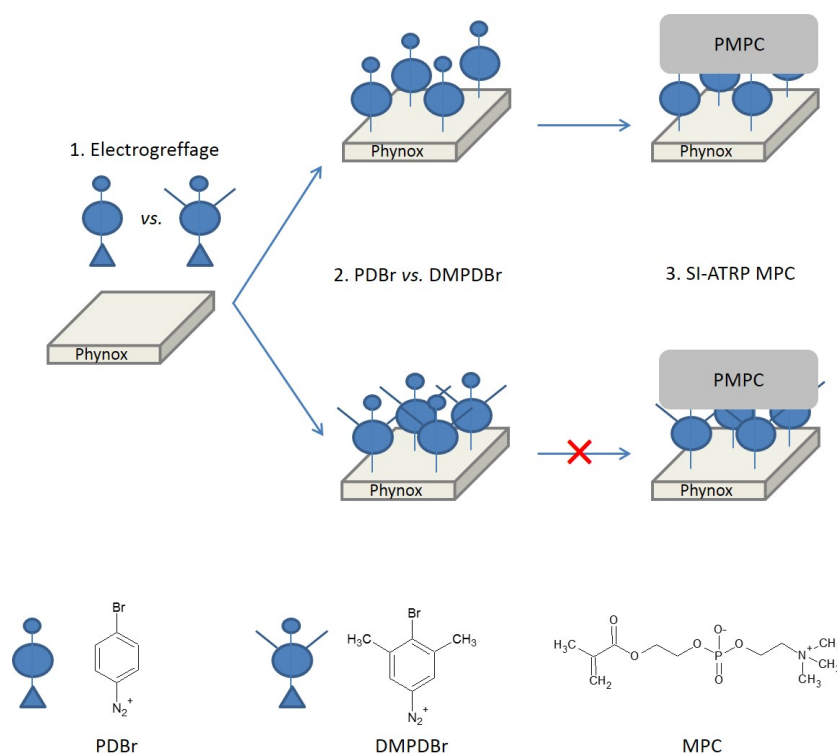


FIGURE 6.1 – Représentation schématique de la stratégie scientifique mise en place impliquant les sels de diazonium.

La première partie consistera en l'étude de l'électrogreffage du PDBr et du DMPDBr. La présence des groupements méthyles sur le DMPDBr a pour but d'empêcher la formation de multicouches en bloquant les positions en α de la liaison C–Br.

Une fois l'électrogreffage du PDBr et du DMPDBr réalisé, les substrats de Phynox modifiés seront caractérisés et leur capacité à agir comme amorceur de polymérisation SI-ATRP du MPC sera étudiée.

6.2 Electrogreffage des sels de diazonium

Les électrogreffages du PDBr et du DMPDBr ont été réalisés par voltampérométries cycliques (Figure 6.2) tels que décrits dans la partie expérimentale. Comparativement à un substrat de Phynox de référence, une forte vague de réduction est observée lors du premier cycle à des valeurs de potentiels de -790 mV/ECS et -875 mV/ECS pour le PDBr et DMPDBr, respectivement. Les densités de courants cathodiques obtenues pour le DMPDBr sont plus importantes que dans le cas du PDBr, semblant indiquer une plus grande quantité de sel de diazonium greffée dans le cas du DMPDBr. Lors du second cycle, une vague de réduction est toujours visible pour le DMPDBr mais est absente pour le PDBr. Le DMPDBr continue donc à se greffer lors du second cycle, contrairement au PDBr. Du troisième au dixième cycle, plus aucune vague de réduction n'est observée aussi bien pour le PDBr que pour le DMPDBr.

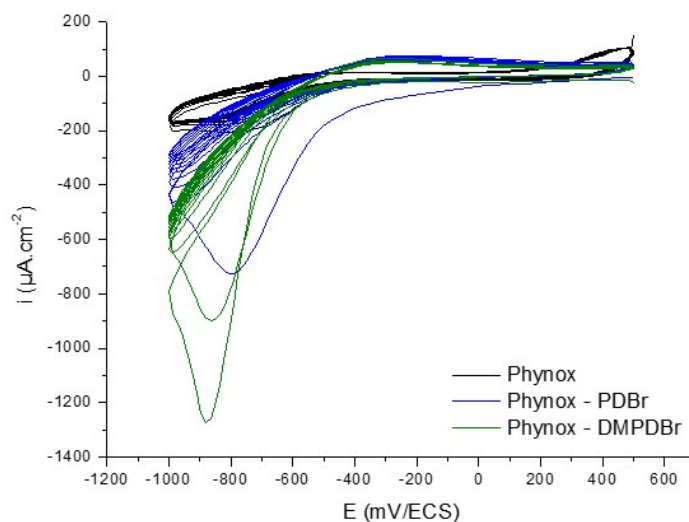


FIGURE 6.2 – Voltampérogrammes cycliques d'un substrat de Phynox de référence en milieu LiClO_4 0,1 M et de substrats de Phynox en milieu LiClO_4 0,1 M avec 3 équivalents de NaNO_2 , 2 équivalents d' HClO_4 et 5 mM en PDBr ou DMPDBr.

Après électrogreffage du PDBr et DMPDBr les substrats de Phynox modifiés ont été directement caractérisés. Les analyses XPS (Figure 6.3) montrent que l'électrogreffage du PDBr et du DMPDBr s'est bien effectué (étant donné que les spectres sont similaires pour le PDBr et le DMPDBr, seuls les spectres correspondant à l'électrogreffage du PDBr sont présentés). Comparé à un substrat de Phynox, on observe l'apparition des niveaux de cœur Br 3d et Br 3p, indiquant que l'électrogreffage a bien eu lieu. Une augmentation de l'intensité du signal du pic C 1s est également observé.

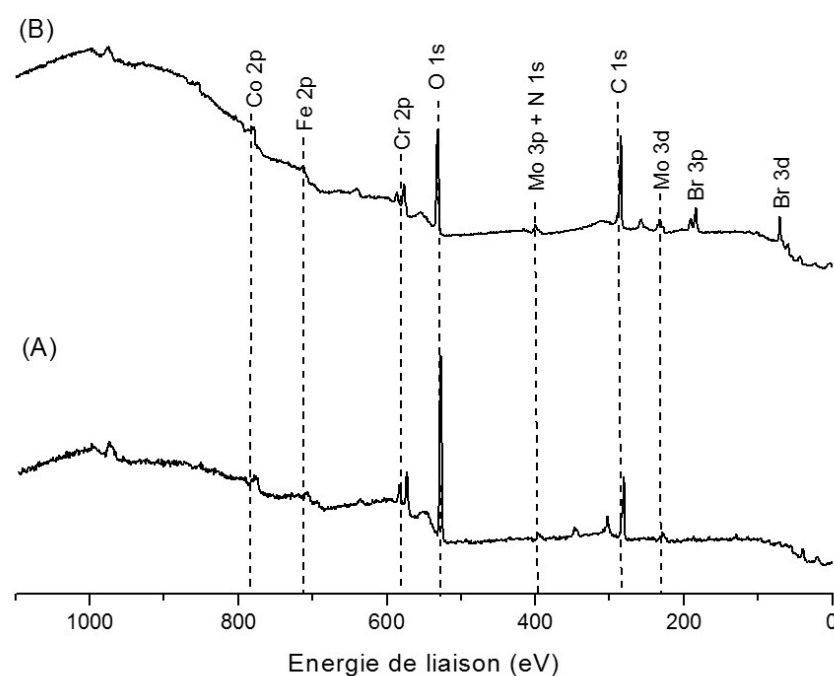


FIGURE 6.3 – Spectres généraux XPS d'un substrat de Phynox de référence (A) et d'un substrat de Phynox modifié par électrogreffage du PDBr (B).

Les spectres des niveaux de cœur Br 3d, N 1s et C 1s (Figure 6.4) sont également analysés. Le niveau de cœur Br 3d est analysé en une composante centrée à une énergie de liaison de 70,9 eV et est attribué au Br constitutif du PDBr. Le niveau de cœur N 1s, quant à lui, présente deux composantes à des énergies de liaison de 400,0 eV et 402,7 eV. La composante à 400,0 eV est attribuée aux ponts diazoïques (qui peuvent se former avec les multicouches [265, 280]), aux fonctions amines du précurseur du PDBr mais également aux contaminations atmosphériques. La composante

à 402,7 eV correspond aux fonctions amines protonées du précurseur du PDBr. Ces premiers résultats indiqueraient la formation de multicouches. Concernant le niveau de cœur C 1s, il est analysé en deux composantes centrées à 285,0 eV et 286,0 eV. La composante à haute énergie peut être attribuée au C de la liaison C–Br, tandis que celle à plus basse énergie aux autres C du cycle aromatique.

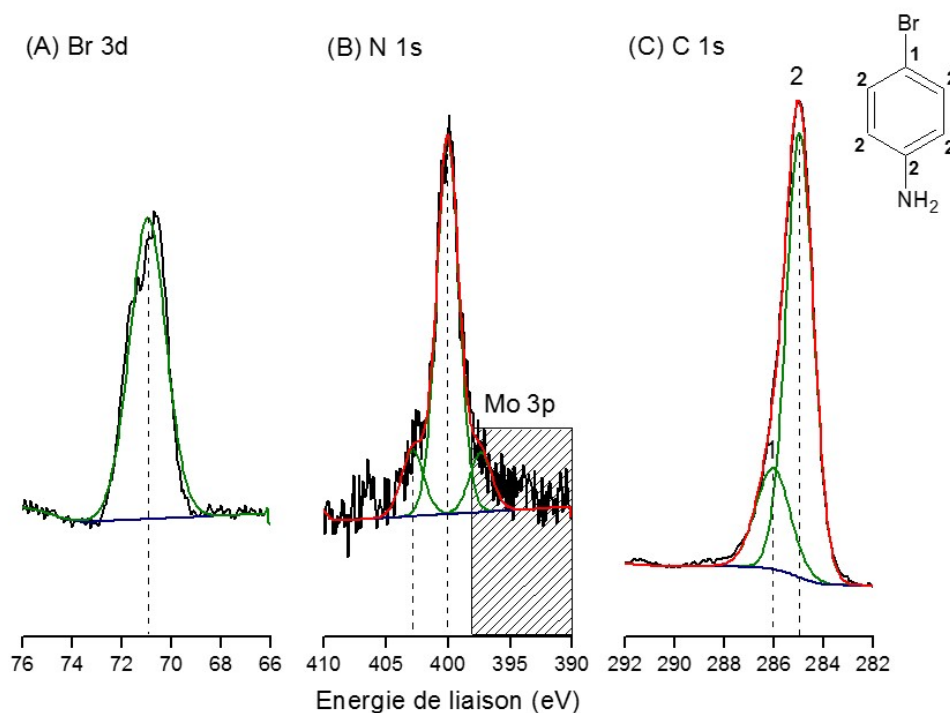


FIGURE 6.4 – Spectres XPS des niveaux de cœur Br 3d (A), N 1s (B) et C 1s (C) d’un substrat de Phynox modifié par électrogreffage du PDBr.

Les abondances relatives basées sur les analyses XPS (Table 6.1 ; dans laquelle Br, C, Co, Cr et Fe correspondent respectivement aux niveaux de cœur Br 3d, C 1s, Co 2p, Cr 2p et Fe 2p) confirment bien une plus grande quantité de DMPDBr électrogreffé comparée au PDBr. Les valeurs élevées pour les rapports $\text{Br}/(\text{Co}+\text{Cr}+\text{Fe})$ vont également dans le sens de la formation de multicouches. De manière étonnante le DMPDBr, dont les positions en α de la liaison C–Br sont bloquées par les groupements méthyles, aboutit à des multicouches plus importantes. Une hypothèse plausible pour expliquer ce fait est une meilleure stabilisation du radical (par les deux groupements méthyles) formé suite à une rupture homolytique de la liaison C–Br lors de l’électrogreffage (Figure 6.5). L’électrogreffage en serait donc favorisé.

Substrats	Br/(Co+Cr+Fe)	C/Br
Phynox	/	/
Phynox - PDBr	0,82	9,3 (6,0)
Phynox - DMPDBr	2,41	11,4 (8,0)

TABLE 6.1 – Rapports basés sur les analyses XPS d'un substrat de Phynox de référence et d'un substrat de Phynox après modifications par électrogreffage du PDBr et du DMPDBr (les valeurs théoriques sont indiquées entre parenthèses).

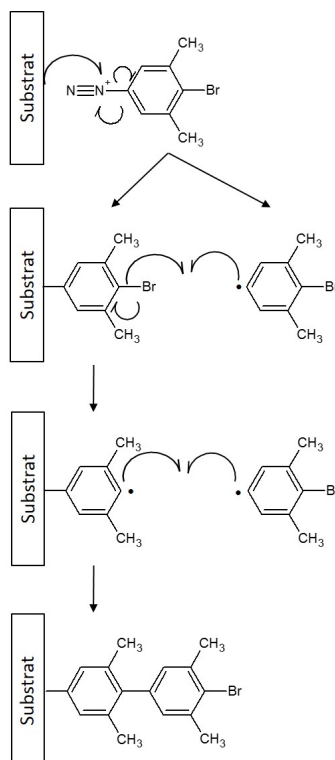


FIGURE 6.5 – Représentation schématique de la formation de multicouches lors de l'électrogreffage du DMPDBr.

Une mesure des angles de contact (θ) montre une augmentation du caractère hydrophobe de la surface après électrogreffage du PDBr et du DMPDBr en passant de 51° pour un substrat de Phynox de référence à 85° et 92° , respectivement (Table 6.2). Ces valeurs sont proches de celle obtenue pour un substrat de Phynox modifié par le BUPA (86°). Ces molécules présentant une fonction Br terminale, il semble logique de retrouver des valeurs similaires de θ . Qui plus est, le polystyrène (PS) a un θ proche de 90° également [110, 130]. Ces résultats semblent donc être logiques.

Substrats	θ ($^{\circ}$) $\pm 2^{\circ}$
Phynox	51
Phynox - PDBr	85
Phynox - DMPDBr	92

TABLE 6.2 – Angles de contact (θ) d'un substrat de Phynox de référence et d'un substrat de Phynox après modification par électrogreffage du PDBr et du DMPDBr.

L'analyse par voltampérométrie cyclique (Figure 6.6) d'un substrat de Phynox modifié par électrogreffage du PDBr montre une vague d'oxydation à 459 mV/ECS (Table 6.3). Cette vague étant absente sur un substrat de Phynox de référence, l'hypothèse, tout comme dans le cas du BUPA, d'une dégradation de la couche électrogreffée de PDBr, peut être émise. Lors des second et troisième cycles, une situation similaire à celle d'un substrat de Phynox de référence est obtenue. Dans le cas du DMPDBr, un tout autre comportement est observé. En effet, dès le premier cycle, un blocage de la surface est observé. Un taux de blocage de 37 % est calculé sur le premier cycle. Ce caractère bloquant peut être expliqué par une plus grande quantité de DMPDBr greffée rendant la surface moins accessible.

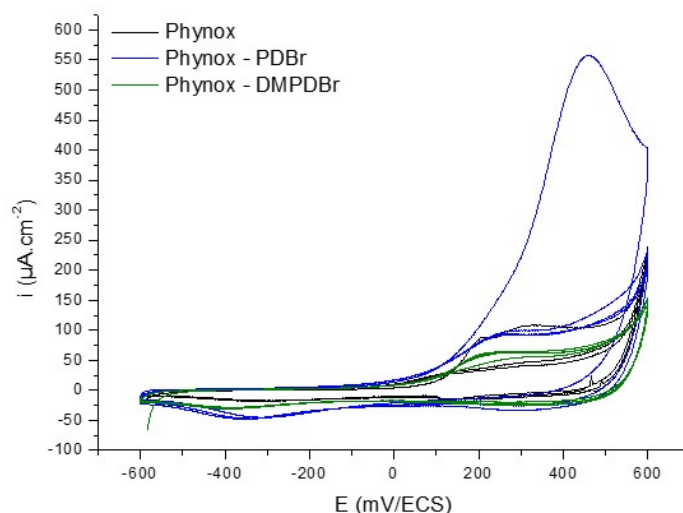


FIGURE 6.6 – Voltampérogrammes cycliques d'un substrat de Phynox de référence et d'un substrat de Phynox après modifications par électrogreffages du PDBr et du DMPDBr.

Substrats	E_{ox} (mV/ECS)	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} (A.cm ⁻²)
Phynox	209/326	-435	1,23.10 ⁻⁷
Phynox - PDBr	459	-447	0,65.10 ⁻⁷
Phynox - DMPDBr	/	-381	0,49.10 ⁻⁷

TABLE 6.3 – Potentiels d’oxydation (E_{ox}), potentiels de corrosion (E_{corr}) et densités de courant de corrosion (i_{corr}) d’un substrat de Phynox de référence et d’un substrat de Phynox après modifications par électrogreffages du PDBr et du DMPDBr.

Les courbes de polarisation (Figure 6.7) indiquent clairement une inhibition après modification d’un substrat de Phynox par électrogreffage du PDBr. En effet, aussi bien la branche cathodique que la branche anodique sont inhibées. La valeur du potentiel de corrosion est semblable (de -435 mV/ECS à -447 mV/ECS) mais par contre la densité de courant de corrosion quant à elle est diminuée (de 1,23.10⁻⁷ A.cm⁻² à 6,57.10⁻⁸ A.cm⁻²) (Table 6.3). Dans le cas d’un substrat de Phynox modifié par électrogreffage du DMPDBr, une inhibition de type plus anodique est observée avec un potentiel de corrosion plus anodique (-381 mV/ECS) et une densité de courant de corrosion plus faible (4,94.10⁻⁸ A.cm⁻²).

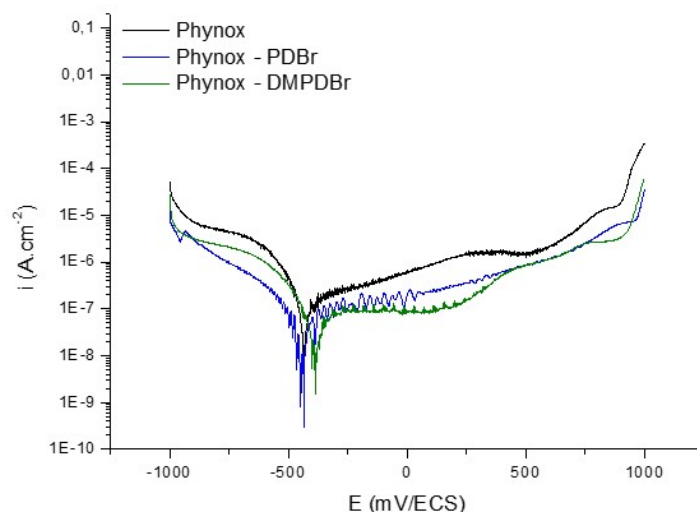


FIGURE 6.7 – Courbes de polarisation d’un substrat de Phynox de référence et d’un substrat de Phynox après modifications par électrogreffages du PDBr et du DMPDBr.

Au final, l'électrogreffage du PDBr et du DMPDBr s'est avérée possible mais les analyses XPS montrent plutôt une tendance à former des multicouches dans les deux situations. Malgré le fait que les positions en α de la liaison C—Br aient été bloquées dans le cas du DMPDBr, des multicouches plus importantes ont été obtenues. Les analyses électrochimiques montrent également une préférence pour le DMPDBr par rapport au PDBr en ce qui concerne l'amélioration à la résistance à la corrosion d'un substrat de Phynox. La polymérisation SI-ATRP du MPC sur des substrats de Phynox modifiés par électrogreffage du PDBr et DMPDBr sera étudiée dans la suite de ce chapitre.

6.3 Polymérisation SI-ATRP du MPC sur substrats de Phynox modifiés par les sels de diazonium

Les analyses XPS (Figure 6.8) après polymérisation SI-ATRP du MPC sur un substrat de Phynox modifié par électrogreffage du PDBr et du DMPDBr montrent que la polymérisation SI-ATRP du MPC n'a lieu uniquement que dans le cas d'un substrat de Phynox–PDBr. En effet, après polymérisation l'apparition des niveaux de cœur P 2p et P 2s n'est pas observée. Aucune atténuation significative des pics des niveaux de cœur associés au substrat n'est observée. Ceci laisse donc supposer une faible quantité de PMPC présent sur la surface. Le fait que le niveau de cœur N 1s n'augmente pas non plus de manière importante va également dans le sens de cette hypothèse. Dans le cas de la polymérisation SI-ATRP du MPC sur un substrat de Phynox–DMPDBr, les niveaux de cœur P 2p et P 2s ne sont pas visibles et les niveaux de cœur Br 3d et Br 3p sont toujours visibles.

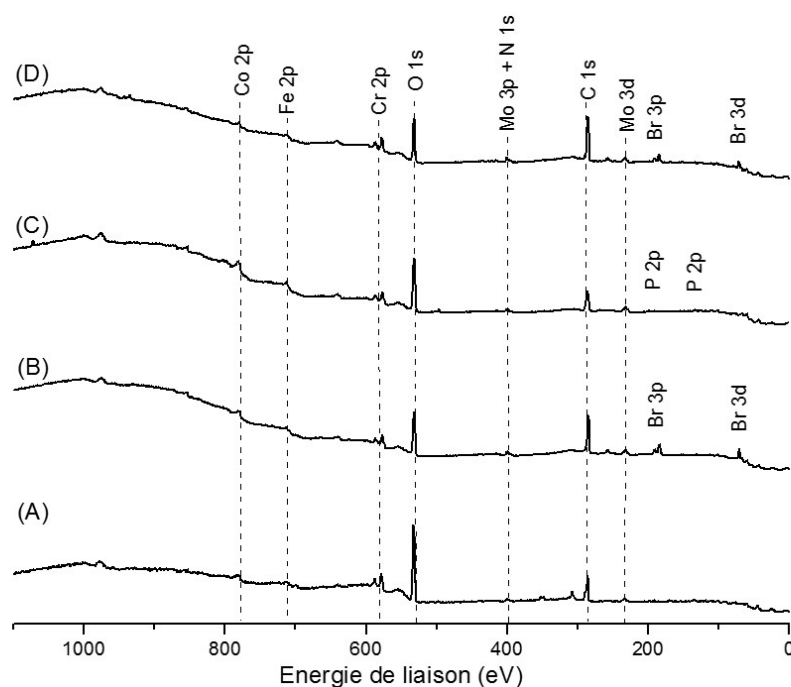


FIGURE 6.8 – Spectres généraux XPS d'un substrat de Phynox de référence (A), d'un substrat de Phynox modifié par électrogreffage du PDBr (B) et après polymérisations SI-ATRP du MPC sur substrats de Phynox modifiés par électrogreffages du PDBr (C) et du DMPDBr (D).

Les niveaux de cœur P 2p, N 1s et C 1s (Figure 6.9) sont également analysés et confirment bien que la polymérisation SI-ATRP ne s'est déroulée uniquement que dans le cas d'un substrat de Phynox modifié par électrogreffage du PDBr. Concernant ce cas de figure, les niveaux de cœur P 2p et N 1s confirment bien que la polymérisation SI-ATRP du MPC a eu lieu. Au niveau du spectre haute résolution du P 2p la composante à 134,9 eV est attribué au P présent dans la structure du MPC. En ce qui concerne le spectre du N 1s, la composante à 404,0 eV est attribuée au N du groupement ammonium constitutif du MPC. L'analyse du niveau de cœur C 1s montre 4 composantes centrées à des énergies de 285,2 eV, 286,7 eV, 287,8 eV et 289,0 eV. Ces composantes peuvent être attribuées à la fois aux différents C constitutifs du MPC mais également aux différents C des multicouches de PDBr.

Après polymérisation SI-ATRP du MPC sur les substrats de Phynox modifiés par électrogreffage du DMPDBr, aucune trace de P n'est visible et la composante attribuée au groupement ammonium est également absente. L'analyse du spectre C 1s indique une situation équivalente à ce qui a été obtenu précédemment dans le cas des électrogreffages ; seule une faible composante à 288,5 eV vient s'ajouter et est probablement due à de la contamination atmosphérique. Finalement, la présence de "shake-up" à plus haute énergie de liaison, caractéristique des cycles aromatiques, reste également visible.

Ceci confirme bien que la polymérisation SI-ATRP du MPC ne s'est déroulée que dans le cas d'un substrat de Phynox–PDBr.

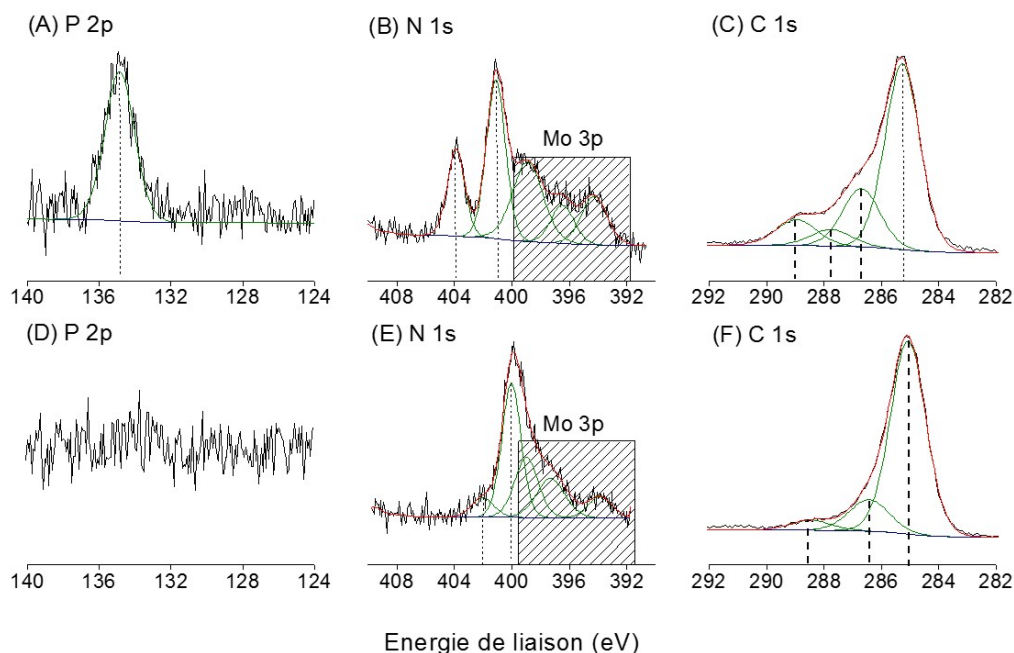


FIGURE 6.9 – Spectres XPS des niveaux de cœur P 2p (A, D), N 1s (B, E) et C 1s (C, F) après polymérisation SI-ATRP du MPC sur substrats de Phynox modifiés par électroreffages du PDBr (A, B, C) et DMPDBr (D, E, F).

Au regard de ces analyses XPS, seul le PDBr semble permettre la polymérisation SI-ATRP du MPC. La seule hypothèse vraisemblable à ce fait est un trop grand encombrement stérique du DMPDBr par rapport au PDBr de par ses deux groupements méthyles qui empêcheraient un accès au Br pour le clivage de la liaison C–Br, mais également une approche des monomères de MPC vers les sites d’amorçage de polymérisation. La suite des analyses se portera donc uniquement après polymérisation SI-ATRP du MPC sur substrats Phynox modifiés par le PDBr.

Une mesure des angles de contact (θ) montre un retour à un caractère hydrophile après polymérisation SI-ATRP du MPC sur un substrat Phynox–PDBr (de 85° à 56°) (Table 6.4). Cette valeur est malgré tout plus élevée que celle obtenue dans le cas de la polymérisation ATRP du MPC sur substrat de Phynox modifié par le BUPA (32°). Ceci peut s’expliquer de la manière suivante. Tel que montré par XPS, l’électrogreffage du PDBr donne lieu à la formation de multicouches au lieu d’une monocouche bien organisée. Suite à l’orientation multiple que peut adopter la liaison C–Br dans ces multicouches et en raison d’un certain encombrement stérique, moins de sites d’amorçage de la polymérisation sont disponibles. On peut donc supposer une couche de PMPC moins importante dans ce cas et donc une valeur moins hydrophile. Aucune mesure valable reproductible n’a pu être réalisée par ellipsométrie pour confirmer cette hypothèse.

Substrats	θ (°) $\pm 2^\circ$
Phynox	51
Phynox - PDBr	85
Phynox - PDBr - PMPC	56

TABLE 6.4 – Angles de contact (θ) d’un substrat de Phynox de référence, d’un substrat de Phynox après modification par électrogreffages du PDBr et après polymérisation SI-ATRP du MPC sur un substrat de Phynox modifié.

Les analyses par voltampérométrie cycliques (Figure 6.10) après la polymérisation SI-ATRP du MPC sur un substrat de Phynox modifié par électrogreffage du PDBr montrent également une vague d’oxydation à 511 mV/ECS (Table 6.5). Cependant cette vague qui débute plus tard, est à un potentiel plus élevé et atteint des densités de courant plus faible que dans le cas d’un substrat Phynox–PDBr. La couche de PMPC présente sur le PDBr a donc un impact positif sur la protection face à la dégradation du PDBr. Lors des cycles suivants, la situation d’un substrat de Phynox de référence est obtenue.

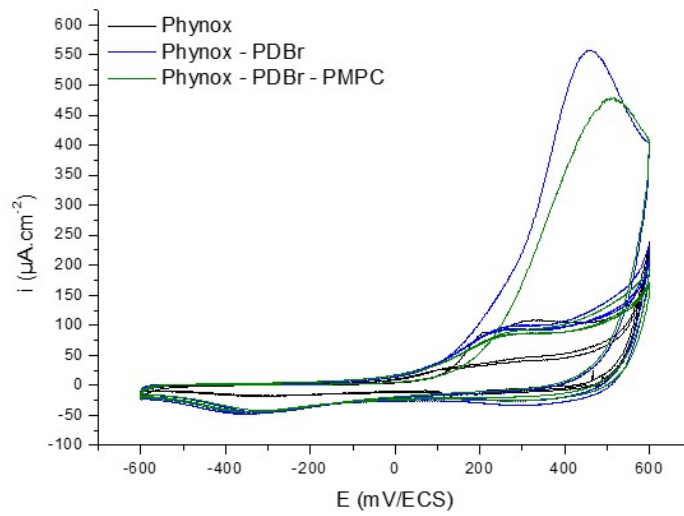


FIGURE 6.10 – Voltampérogrammes cycliques d’un substrat de Phynox de référence, d’un substrat de Phynox après modification par électrogreffage du PDBr et après polymérisation SI-ATRP du MPC sur un substrat de Phynox modifié.

Substrats	E_{ox} (mV/ECS)	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} (A.cm ⁻²)
Phynox	209/326	-435	$1,23.10^{-7}$
Phynox - PDBr	459	-447	$0,65.10^{-7}$
Phynox - PDBr - PMPC	511	-402	$0,45.10^{-7}$

TABLE 6.5 – Potentiels d’oxydation (E_{ox}), potentiels de corrosion (E_{corr}) et densités de courant de corrosion (i_{corr}) d’un substrat de Phynox de référence, d’un substrat de Phynox après modification par électrogreffage du PDBr et après polymérisation SI-ATRP du MPC sur un substrat de Phynox modifié.

Les courbes de polarisation (Figure 6.11) après polymérisation SI-ATRP du MPC montrent un léger déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus anodiques, et ce, comparé à un substrat Phynox–PDBr (de -447 mV/ECS à -402 mV/ECS). La densité de courant de corrosion est quant à elle également légèrement diminuée (de $6,57.10^{-8}$ A.cm⁻² à $4,52.10^{-8}$ A.cm⁻²) (Table 6.5). La couche de PMPC a donc un effet positif sur la résistance à la corrosion.

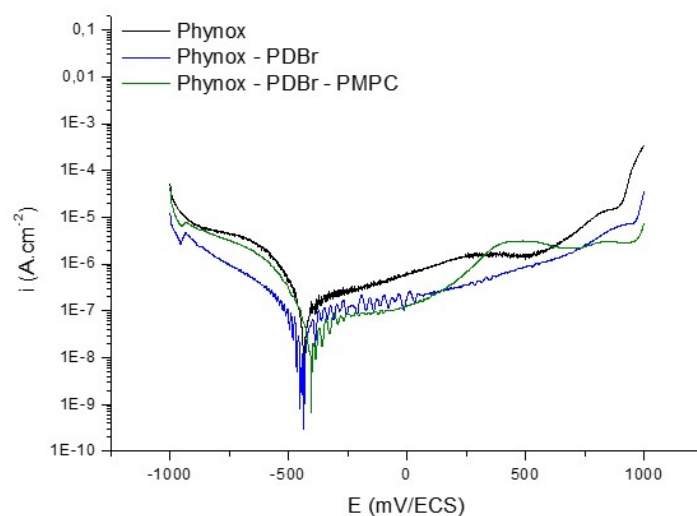


FIGURE 6.11 – Courbes de polarisation d'un substrat de Phynox de référence, d'un substrat de Phynox après modification par électrogreffage du PDBr et après polymérisation SI-ATRP du MPC sur un substrat de Phynox modifié.

Au terme de ces résultats, même si l'électrogreffage du PDBr et du DMPDr s'est avéré possible sur le Phynox, avec de meilleurs résultats obtenus pour le DMPDBr en ce qui concerne la résistance à la corrosion, la polymérisation SI-ATRP du MPC sur ces substrats de Phynox modifiés donnent une toute autre tendance. En effet, il aura été possible de polymériser le MPC sur des substrats de Phynox modifiés par électrogreffage du PDBr, alors qu'elle n'aura pas été possible sur des substrat de Phynox modifiés par électrogreffage du DMPDBr.

6.4 Conclusions

Au terme de ce troisième chapitre de résultats, plusieurs conclusions peuvent être faites :

- L'électrogreffage du PDBr et du DMPDBr s'est avérée possible. Dans les deux cas des multicouches ont été formées et de meilleurs résultats en termes de résistance à la corrosion ont été obtenus pour les substrats de Phynox modifiés par électrogreffage du DMPDBr.
- Malgré les positions bloquées en α de la liaison C–Br dans le cas du DMPDBr, l'électrogreffage de cette molécule a abouti à des multicouches plus importantes. Une meilleure stabilisation du radical formé par les groupements méthyles semble en être la cause.
- La capacité de ces molécules de PDBr et DMPDBr électrogreffées à jouer le rôle d'amorceur de polymérisation SI-ATRP du MPC a ensuite été évaluée. Celle-ci aura été possible sur des substrats de Phynox modifiés par électrogreffage du PDBr alors qu'elle aura été impossible avec les substrats de Phynox modifiés par électrogreffage du DMPDBr. L'encombrement stérique des groupements méthyles en serait vraisemblablement la cause.
- Les substrats obtenus ainsi n'ont pas montré d'amélioration du caractère hydrophile mais une meilleure résistance à la corrosion aura cependant été observée.

Chapitre 7

Conclusions générales et perspectives

7.1 Conclusions générales

L'objectif de cette thèse est la modification de surface et la caractérisation de substrats de Phynox en vue d'en augmenter son caractère hydrophile et sa résistance à la corrosion. Pour cela, différentes techniques ont été envisagées en vue de développer des revêtements hydrophiles : la polymérisation SI-ATRP, la technique des LbL et l'électrogreffage de sels de diazonium en vue de les utiliser comme amorceurs de polymérisation.

Au terme de ces développements de couches hydrophiles, des analyses et des caractérisations réalisées au cours des différents chapitres, plusieurs conclusions ont pu être tirées.

En ce qui concerne le chapitre dédié à la polymérisation SI-ATRP, la synthèse et le greffage du BUPA se sont avérés possibles. Le rôle primordial du BUPA en tant qu'amorceur a été démontré malgré le fait qu'il n'améliore pas la résistance à la corrosion. L'homopolymérisation SI-ATRP du MPC et de l'HEMA a permis d'obtenir des revêtements hydrophiles tout en améliorant également la résistance à la corrosion. En vue d'améliorer encore plus cette résistance à la corrosion, l'utilisation de monocouches mixtes à base du BUPA et DCPA a été envisagée. La résistance à la corrosion en a bien été améliorée et ce sans empêcher par la suite la polymérisation SI-ATRP du MPC. La dernière partie de ce chapitre a mis en avant des effets synergiques entre le MPC et l'HEMA lors de la copolymérisation bloc et statistique. Malgré une moins bonne hydrophilicité comparée à celle obtenue lors des homopolymérisations, une amélioration de la résistance à la corrosion a été observée.

Au niveau du chapitre consacré au développement de LbL, plusieurs points importants ont pu être mis en avant. Tout d'abord, la comparaison du greffage entre le PCOOMe et le NPCOOMe a montré un meilleur greffage pour ce dernier. La monocouche de NPCOOMe ainsi formée a pu être utilisée de différentes manières en tant que promoteur d'adhésion pour le dépôt de la première couche de polyélectrolyte (le chitosan). La première méthode consistait en l'hydrolyse de la fonction ester terminale du NPCOOMe pour générer des charges négatives afin de permettre des

interactions électrostatiques avec les fonctions amines protonées du chitosan. Cependant le traitement par hydrolyse s'est avéré néfaste pour la couche de NPCOOMe et une faible quantité de chitosan a pu être déposée. La seconde méthode reposait sur la formation d'une liaison covalente amide entre la fonction ester terminale et les fonctions amines du chitosan. Comparativement au procédé par hydrolyse, une plus grande quantité de chitosan est déposée par réaction d'amidation. Cette partie aura également permis de faire une étude comparative entre un chauffage conventionnel et un chauffage par induction pour mener à bien la réaction d'amidation. Le chauffage par induction aboutit à une plus grande quantité de chitosan déposé par rapport au chauffage conventionnel. Par la suite, la faisabilité du dépôt de LbL à base de chitosan et d'alginate a également été démontrée. Ces couches de polyélectrolytes ont un effet bénéfique en termes de résistance à la corrosion par rapport à un substrat de Phynox de référence. Les mesures des angles de contact ont également montré un comportement typique des LbL avec des valeurs alternantes entre les différentes couches.

Lors du chapitre traitant de l'électrogreffage de sels de diazonium généré *in situ* comme amorceurs de polymérisation SI-ATRP, le PDBr et le DMPDBr ont pu être électrogreffés. De meilleurs résultats en termes de résistance à la corrosion ont été obtenus pour les substrats de Phynox modifiés par électrogreffage du DMPDBr comparativement au PDBr. Dans les deux cas, des multicouches ont été formées et malgré les positions bloquées en α de la liaison C—Br dans le cas du DMPDBr, l'électrogreffage de cette molécule a abouti à des multicouches plus importantes que dans le cas du PDBr. Finalement, la capacité de ces molécules à jouer le rôle d'amorceur de polymérisation SI-ATRP du MPC a été évaluée. Celle-ci aura été possible sur des substrats de Phynox modifiés par électrogreffage du PDBr alors qu'elle aura été impossible avec les substrats de Phynox modifiés par électrogreffage du DMPDBr. Les substrats ainsi obtenus n'ont pas montré d'amélioration du caractère hydrophile mais une meilleure résistance à la corrosion aura cependant été observée.

En vue de mieux comparer les avantages et inconvénients des différentes tech-

niques, un tableau récapitulatif est repris ci-après (Table 7.1). Au regard de l'ensemble des critères repris au sein de ce tableau, la polymérisation SI-ATRP semble donner les résultats les plus satisfaisants en termes d'hydrophilicité alors que la technique des LbL donne une résistance à la corrosion légèrement meilleure. Les avantages de l'une de ces techniques correspondent aux désavantages de l'autre. D'un point de vue des résultats expérimentaux la polymérisation SI-ATRP semble donc l'emporter si le temps, le coût et la mise en œuvre ne sont pas un problème. L'utilisation des sels de diazonium électrogreffés comme amorceurs de polymérisation présente les mêmes avantages et inconvénients que la technique des LbL mais donne de moins bons résultats en termes d'hydrophilicité et de résistance à la corrosion.

Au regard de l'ensemble de ces observations, le meilleur compromis alliant une augmentation de l'hydrophilicité et de la résistance à la corrosion, serait donc obtenu après polymérisation SI-ATRP du MPC sur des substrats de Phynox modifiés par greffage d'une monocouche mixte à base de BUPA et DCPA (25 %/75 %) (Figure 7.1).

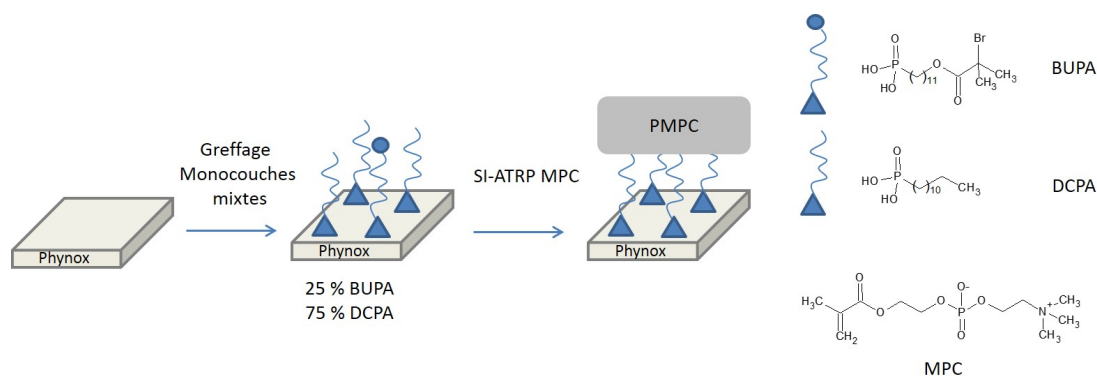


FIGURE 7.1 – Représentation schématique de la stratégie scientifique amenant au meilleur compromis alliant une augmentation de l'hydrophilicité et de la résistance à la corrosion d'un substrat de Phynox.

	θ (°)	i_{corr} (10^{-7} A.cm $^{-2}$)	Avantages	Inconvénients
Phynox	57	1,23		
SI-ATRP				
Phynox - BUPA	87	1,18	Contrôle	Coûts
Phynox - BUPA - PMPC	32	0,79		Temps
Phynox - BUPA - PHEMA	35	0,71		Mise en œuvre
Phynox - BUPA/DCPA	86-108	0,43 - 1,18		
Phynox - BUPA/DCPA - PMPC	33	0,44 - 0,79		
Phynox - BUPA - P(HEMA- <i>b</i> -MPC)	48	0,39 - 0,71		
Phynox - BUPA - P(HEMA- <i>s</i> -MPC)	48	0,43 - 0,60		
LbL				
Phynox - NPCOOMe	72	0,19	Coûts	Contrôle
Phynox - NPCOO $^{-}$ - 1	81	0,31	Temps	
Phynox - NPCON - 1 (CC)	82	0,15	Mise en œuvre	
Phynox - NPCON - 1 (CI)	80	0,12		
Phynox - NPCON - 2/6 (CI)	55 - 87	0,15 - 0,34		
Electrogreffage				
Phynox - PDBr	85	0,65	Coûts	Contrôle
Phynox - DMPDBr	92	0,49	Temps	
Phynox - PDBr - PMPC	56	0,45	Mise en œuvre	

TABLE 7.1 – Résumé des angles de contact (θ) et des densités de courant de corrosion (i_{corr}) des différents substrats élaborés ; avantages et inconvénients des différentes techniques utilisés pour l'élaboration de ces substrats.

7.2 Perspectives

Au terme de ce travail, plusieurs perspectives intéressantes peuvent être envisagées en vue d'améliorer encore plus le caractère hydrophile et la résistance à la corrosion d'un substrat de Phynox.

Au niveau de la polymérisation SI-ATRP, il serait intéressant d'envisager la synthèse d'amorceurs de polymérisation présentant au sein de leurs structures des fragments fluorés. En effet, le F est connu pour être hydrophobe et améliorer la résistance à la corrosion. L'utilisation de monocouches mixtes avec des dérivés d'acides phosphoniques fluorés pourrait être envisagée également. Au niveau de la polymérisation même, un temps de 1 h a été choisi. Un temps de polymérisation plus long aboutirait à des couches de polymères plus épaisses et vraisemblablement plus hydrophiles. Un autre paramètre sur lequel il serait possible de travailler est le mode de chauffage utilisé lors de la polymérisation. Il serait intéressant de comparer un chauffage traditionnel à un chauffage par induction.

Les travaux relatifs aux LbL laissent suggérer que l'utilisation de dérivés phosphonates comme groupements ancreurs au lieu des acides phosphoniques est favorable pour une meilleure qualité de greffage. Il serait intéressant de vérifier si cette observation est également applicable au greffage des amorceurs de polymérisation SI-ATRP. Une plus grande densité d'amorceurs pourrait avoir un effet bénéfique tant sur la résistance à la corrosion que sur l'amorçage de la polymérisation. Un nombre de six couches a été choisi arbitrairement. Un plus grand nombre de couches pourrait être envisagé ainsi que l'intercalation de molécules entre les différentes couches. Les premières couches de LbL qui constituent la monocouche de promoteur d'adhésion. Dans les couches supérieures, l'intercalation de molécules médicamenteuses luttant contre la formation de thrombus, serait également intéressant.

Au niveau de l'électrogreffage, il serait judicieux de pouvoir limiter la formation des multicouches et tendre plus vers une monocouche pour favoriser au mieux l'orientation et la disponibilité des liaisons C—Br. L'utilisation d'autres sels de diazonium qui permettraient une meilleure stabilisation du radical formé (par effet inductif

et par hyperconjugaison) lors du processus de polymérisation SI-ATRP pour développer des couches de polymères plus épaisses et dès lors plus hydrophiles, serait intéressante.

Finalement, il serait attrayant de réaliser une série de tests biologiques sur l'ensemble des substrats élaborés afin d'évaluer l'impact concret de ces modifications. Des tests d'adhésions (cellulaires, de thrombine, de fibrinogène et plaquettaires) seraient une première bonne indication de l'impact de l'augmentation de l'hydrophilité sur le caractère anti-thrombogène, ce dernier étant primordial dans le développement de biomatériaux en contact avec le sang et notamment les endoprothèses vasculaires.

Annexe A

Substrat et réactifs

A.1 Substrat

Les substrats de Phynox (symbole AFNOR K13C20N16Fe15D07) utilisés ont été achetés chez Arcelor Mittal Imphy Service, Clichy (France) sous forme de ruban d'environ 0,1 mm d'épaisseur. Le Phynox est un alliage principalement composé de Co, Cr et Ni. La composition chimique (exprimée en pourcentage en masse) des éléments majoritaires en volume fournie par le fournisseur est reprise ci-après (Table A.1) [73]. Les compositions chimiques en surface, avant et après polissage des substrats, ont également été déterminées par XPS.

% pds	Co	Cr	Ni	Mo	Mn	Fe
Volume	39-41	19-21	15-16	6,5-7,5	1,5-2,0	balance
Surface avant polissage	23	18	7	5	2	15
Surface après polissage	17	34	7	7	5	12

TABLE A.1 – Compositions chimiques en pourcentage en masse (% pds) en volume et en surface des substrats de Phynox.

D'autres éléments avec de faibles pourcentages pondéraux sont également présents en volume : Si ($\leq 1,2$ %), C ($\leq 0,15$ %), P ($\leq 0,015$ %), S ($\leq 0,015$ %) et Be ($\leq 0,001$ %).

A.2 Réactifs

La liste des réactifs utilisés au cours de ces travaux est reprise ci-dessous (Table A.2).

Réactifs	Pureté (%)	Fournisseur	Masse molaire (g.mol ⁻¹)
Acide acétique	99,7+	Aldrich	60,05
Alginate		Aldrich	
APTS	98	Aldrich	190,22
Bromotriméthylsilane	97	Aldrich	153,09
Chitosan		Aldrich	
CDCl ₃	99,8	Aldrich	120,38
CuBr	98	Aldrich	143,45
DCPA	95	SIKEMIA	250,32
HCl	min. 30	VWR	36,46
HClO ₄	70	Vel	100,46
LiClO ₄	95+	Aldrich	106,39
MgSO ₄	≥ 97	Aldrich	120,37
MPC	>96,0	TCI	295,27
NaCl	99,5	Acros Organics	58,44
NaHCO ₃	≥ 99,5	Aldrich	84,01
NaNO ₂	>99	Aldrich	68,99
NaOH	98,5	Acros Organics	40,00
NH ₃ (7 M/méthanol)		Acros	17,03
PCOOMe	95	SIKEMIA	280,3
PMDETA	99	Aldrich	173,30
PPTS	98	Aldrich	251,30
Pyridine	97	Aldrich	79,10
Triéthylamine	≥ 99,5	Aldrich	101,19
Triéthylphosphite	98	Aldrich	166,16
2-bromoisobutyrilbromide	98	Aldrich	229,90
3,4-dihydro-2H-pyrane	97	Aldrich	84,12
4-bromoaniline	97	Aldrich	172,02
4-bromo-3,5-diméthylaniline	98	ABCR	200,07
5-bromo-1-pentanol	>90	TCI	167,05
10-bromo-1-undécanol	98	Aldrich	251,12

TABLE A.2 – Liste des réactifs utilisés.

A.3 Solvants

Tous les solvants nécessaires à la réalisation de l'ensemble de ces travaux sont repris ci-après (Table A.3). Ils proviennent directement de fournisseurs commerciaux et ont été utilisés sans autre forme de purification. Les solutions aqueuses ont été réalisées à partir d'eau milli-Q ultra-pure ($\rho = 18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$).

Solvants	Puretés (%)	Fournisseurs	Masses molaires (g.mol ⁻¹)
Acétate d'éthyle	99,8+	Chemlab	88,10
Acétone	99+	Chemlab	58,08
Acétonitrile	99,9+	Chemlab	41,05
Dichlorométhane	99,8	Lab-Scan	84,93
Diéthyléther	99,5	Lab-Scan	74,12
Ethanol	99,99	Fischer	46,07
Méthanol	99,9	Aldrich	32,04
Pentane	99	Lab-Scan	72,15
Tétrahydrofurane	100	VWR	72,11
2-propanol	99,8+	Chemlab	60,10

TABLE A.3 – Liste des solvants utilisés.

Annexe B

Synthèses organiques

B.1 Techniques d'analyses

Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) ont été enregistrés à température ambiante sur un spectromètre JEOL JNM EX-400 à des fréquences de 400 MHz pour le proton ^1H et 376 MHz pour le phosphore ^{31}P . Toutes les mesures ont été effectuées en solution dans le chloroforme deutéré (CDCl_3).

Le déplacement chimique (δ) est exprimé en part par million (ppm). La référence interne pour la ^1H -RMN est le tétraméthylsilane (TMS, $\delta = 0$ ppm). Le standard externe pour la ^{31}P -RMN est le H_3PO_4 85 %.

L'intégration sur les spectres ^1H -RMN correspond au nombre de protons spécifiques à ce déplacement. La multiplicité des pics est caractérisée par les abréviations suivantes : s = singulet, dd = doublet de doublet, t = triplet, m = multiplet.

La chromatographie sur couche mince permet également de déterminer les rapports frontaux de migration (R_f) des composés d'intérêts obtenus par chromatographie sur colonne de gel de silice.

B.2 Synthèse de l'acide 11-(2-bromoisobutyrate)-undécyl-1-phosphonique (BUPA)

La synthèse du BUPA (Figure B.1) a déjà été publiée dans des travaux précédents [110]. Le même protocole de synthèse a été suivi pour arriver à un rendement final de 30 %.

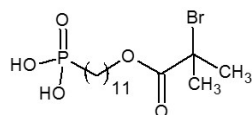


FIGURE B.1 – Structure chimique de l'acide 11-(2-bromoisobutyrate)-undécyl-1-phosphonique (BUPA).

B.3 Synthèse de l'acide 5-(2-bromoisobutyrate)-pentacycl-1-phosphonique (BPPA)

Le schéma général de la synthèse du BPPA (6) est repris ci-dessous (Figure B.2). Le BPPA a été synthétisé en 5 étapes successives avec un rendement final de 28 %.

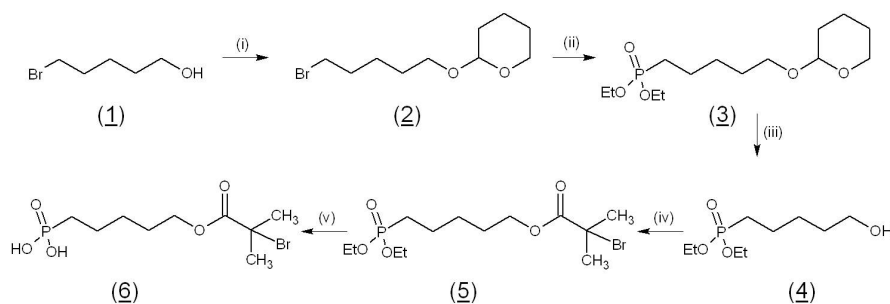


FIGURE B.2 – Schéma général de la synthèse l'acide 5-(2-bromoisobutyrate)-pentacycl-1-phosphonique (BPPA).

(i) 5-bromo-1-(tétrahydropyranyloxy)pentane (2) :

Dans un ballon bicol sec de 250 mL surmonté d'un réfrigérant, d'un septum et d'un ballon d'argon, sont introduits le 5-bromo-1-pentanol (1) (5,00 g ; 30 mmol) et une quantité catalytique d'APTS dans 50 mL de dichlorométhane. Une fois refroidi à 0 °C, le 3,4-dihydro-2H-pyrane (6,31 g ; 75 mmol) est ajouté goutte à goutte et la solution est agitée pendant 1 h. La solution est ensuite agitée pendant la nuit à température ambiante.

50 mL de diéthyldéther sont ensuite ajoutés et la phase étherée est lavée trois fois avec une solution saturée en NaCl pour ensuite être séchée sur MgSO₄. Les solvants sont évaporés sous pression réduite.

Le brut réactionnel est purifié par colonne de chromatographie sur gel de silice (éluant : pentane/éther : 5/1 (v/v) pour donner 5,56 g (23 mmol) de 5-bromo-1-(tétrahydropyranyloxy)pentane (2).

Données spectrales et physiques :

- Rendement : 79 %
- R_f : 0,72
- Formule moléculaire : C₁₀H₁₉O₂Br
- Masse molaire : 251,2 g.mol⁻¹
- Aspect physique : liquide translucide
- ¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz, TMS) : δ (ppm) : 1,39-1,91 (m, 14H, $P-(CH_2)_4-CH_2-O-THP$ et $R-O-THP$) ; 3,39 (m, 1H, $R-O-THP$) ; 3,49-3,54 (m, 1H, $R-O-THP$) ; 3,73 (m, 1H, $P-(CH_2)_4-CH_2-O-THP$) ; 3,84-3,90 (m, 1H, $P-(CH_2)_4-CH_2-O-THP$) ; 4,56 (dd, 1H, $R-O-THP$)

(ii) 5-(diéthylphosphonyl)-1-(2-tétrahydropyranyloxy)pentane (3) :

Dans un ballon bicol sec de 250 mL surmonté d'un réfrigérant, d'un septum et d'un ballon d'argon, sont introduits le 5-bromo-1-(tétrahydropyranyloxy)pentane (2) (8,90 g ; 35 mmol) et la triéthylphosphite (22,2 g ; 0,14 mol). La solution est agitée et chauffée à 165 °C pendant 15 h.

L'excès de triéthylphosphite est évacué par distillation sous vide (40-50 °C ; $4,0 \cdot 10^{-2}$ mmHg). 9,04 g (29 mmol) de 5-(diéthylphosphonyl)-1-(2-tétrahydropyranyloxy)pentane sont obtenus (3).

Données spectrales et physiques :

- Rendement : 84 %
- Formule moléculaire : $C_{14}H_{29}PO_5$
- Masse molaire : 308,4 g.mol⁻¹
- Aspect physique : liquide translucide
- ¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz, TMS) : δ (ppm) : 1,24-1,36 (t, 6H, $P-O-CH_2-CH_3$) ; 1,42-1,90 (m, 14H, $P-(CH_2)_4-CH_2-O-THP$ et $R-O-THP$) ; 3,35 (m, 1H, $R-O-THP$) ; 3,48 (m, 1H, $R-O-THP$) ; 3,71 (m, 1H, $P-(CH_2)_4-CH_2-O-THP$) ; 3,84-3,90 (m, 1H, $P-(CH_2)_4-CH_2-O-THP$) ; 4,09 (m, 4H, $P-O-CH_2-CH_3$) ; 4,56 (dd, 1H, $R-O-THP$)
- ³¹P-RMN (CDCl₃, 376 MHz, standard externe 85 % H₃PO₄) : δ (ppm) : 33,0

(iii) 5-(diéthylphosphonyl)-pentanol (4) :

Dans un ballon bicol sec de 100 mL surmonté d'un réfrigérant, d'un septum et d'un ballon d'argon sont introduits, le 5-(diéthylphosphonyl)-1-(2-tétrahydropyranyloxy)-pentane (3) (5,57 g ; 18 mmol) et une quantité catalytique de PPTS dans 25 mL de méthanol. La solution est agitée et chauffée à reflux (75-80 °C) pendant 3 h.

A température ambiante, 25 mL de dichlorométhane sont ajoutés. La phase organique est séparée et lavée trois fois avec une solution saturée en NaCl pour ensuite être séchée sur MgSO₄. Les solvants sont évaporés sous pression réduite.

Le brut réactionnel est purifié par distillation sous vide (115 °C ; 3,5.10⁻² mmHg) pour donner 3,40 g (15 mmol) de 5-(diéthylphosphonyl)-pentanol (4).

Données spectrales et physiques :

- Rendement : 83 %
- Formule moléculaire : C₉H₂₁PO₄
- Masse molaire : 224,2 g.mol⁻¹
- Aspect physique : liquide translucide
- ¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz, TMS) : δ (ppm) : 1,28-1,36 (t, 6H, *P* – *O* – CH₂ – CH₃) ; 1,42-1,90 (m, 8H, *P* – (CH₂)₄ – CH₂ – OH) ; 3,63 (t, 2H, *R* – CH₂ – OH) ; 4,07 (m, 4H, *P* – *O* – CH₂ – CH₃)
- ³¹P-RMN (CDCl₃, 376 MHz, standard externe 85 % H₃PO₄) : δ (ppm) : 33,0

(iv) 5-(2-bromoisobutyrate)-pentacyl-1-diéthylphosphonate (5) :

Dans un ballon bicol sec de 100 mL surmonté d'un réfrigérant, d'un septum et d'un ballon d'argon, sont introduits le 5-(diéthylphosphonyl)-pentanol (4) (1,00 g ; 4,5 mmol) et 20 mL de tétrahydrofurane anhydre. Ensuite 0,45 g (4,5 mmol) de triéthylamine sont ajoutés et la solution est agitée pendant 30 min. Une fois refroidi à 0 °C, le 2-bromoisobutyryl-bromide (1,02 g ; 4,5 mmol) est ajouté goutte à goutte durant 5 min. La solution est agitée pendant la nuit à température ambiante.

La solution est filtrée et rincée à l'acétate d'éthyle. La phase organique est séparée et rincée avec 25 mL de solution NaHCO₃ saturée pour ensuite être séchée sur MgSO₄. Les solvants sont évaporés sous pression réduite.

Le résidu (huile jaunâtre) est purifié par colonne de chromatographie sur gel de silice (éluant : pentane/2-propanol : 9/1 (v/v) pour donner 0,90 g (2,4 mmol) de 5-(2-bromoisobutyrate)-pentacyl-1-diéthylphosphonate (5).

Données spectrales et physiques :

- Rendement : 54 %
- R_f : 0,69
- Formule moléculaire : C₁₃H₂₆PO₅Br
- Masse molaire : 373,2 g.mol⁻¹
- Aspect physique : huile incolore
- ¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz, TMS) : δ (ppm) : 1,28-1,36 (t, 6H, $P - O - CH_2 - CH_3$) ; 1,42-1,56 (m, 2H, $P - CH_2 - (CH_2)_3 - R$) ; 1,57-1,81 (m, 6H, $P - CH_2 - (CH_2)_3 - CH_2 - R$) ; 1,91 (s, 6H, $R - O - (CO) - C(CH_3)_2Br$) ; 4,08 (m, 4H, $P - O - CH_2 - CH_3$) ; 4,16 (t, 2H, $R - CH_2 - O - (CO) - R$)
- ³¹P-RMN (CDCl₃, 376 MHz, standard externe 85 % H₃PO₄) : δ (ppm) : 32,7

(v) Acide 5-(2-bromoisobutyrate)-pentacyl-1-phosphonique (6) :

Dans un ballon bicol sec de 100 mL sec surmonté d'un réfrigérant, d'un septum et d'un ballon d'argon sont introduits 5-(2-bromoisobutyrate)-pentacyl-1-diéthylphosphonate (5) (0,50 g ; 1,3 mmol) suivi d'un ajout goutte à goutte du bromotriméthylsilane (0,61 g ; 4,0 mmol). La solution est agitée à température ambiante pendant 2 h. 10 mL d'un mélange acétone/eau : 2/1 (v/v) sont ensuite ajoutés. Le tout est laissé sous agitation pendant 1 h.

L'excès de réactif est évacué sous pression réduite et l'eau du brut réactionnel est évacuée par distillation azéotropique en utilisant l'acétonitrile pour donner 3,99 g (1,3 mmol) d'acide 5-(2-bromoisobutyrate)-pentacyl-1-phosphonique (6).

Données spectrales et physiques :

- Rendement : 95 %
- Formule moléculaire : $C_9H_{18}PO_5Br$
- Masse molaire : $317,2 \text{ g.mol}^{-1}$
- Aspect physique : huile brune
- 1H -RMN ($CDCl_3$, 400 MHz, TMS) : δ (ppm) : 1,42-1,56 (m, 2H, $P - CH_2 - (CH_2)_3 - R$) ; 1,57-1,85 (m, 6H, $P - CH_2 - (CH_2)_3 - CH_2 - R$) ; 1,92 (s, 6H, $R - O - (CO) - C(CH_3)_2Br$) ; 4,17 (t, 2H, $R - CH_2 - O - (CO) - R$)
- ^{31}P -RMN ($CDCl_3$, 376 MHz, standard externe 85 % H_3PO_4) : δ (ppm) : 37,8

B.4 Synthèse du 11-méthylundécanoatephosphonate d'ammonium (NPCOOMe)

Le schéma général de la synthèse du NPCOOMe est repris ci-dessous (Figure B.3). Le NPCOOMe a été synthétisé en une étape à partir du PCOOMe avec un rendement de 87 %.

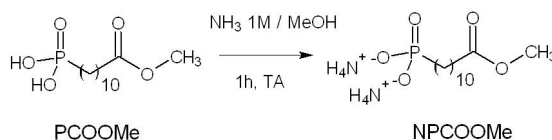


FIGURE B.3 – Schéma général de la synthèse du 11-méthylundécanoatephosphonate d'ammonium (NPCOOMe).

Dans un ballon bicol sec de 25 mL surmonté d'un réfrigérant, d'un septum et d'un ballon d'argon, l'acide 11-méthylundécanoatephosphonique (PCOOMe) (0,750 g ; 2,55 mmol) est introduit et dispersé dans un minimum de diéthyléther. 10 mL d'ammoniac 1 M (dans le méthanol) sont ensuite ajoutés et la solution est agitée pendant 1 h à température ambiante. Le solvant est évaporé sous pression réduite et le produit d'intérêt (NPCOOMe) (0,700 g ; 2,13 mmol) est séché au four pendant 1 h à 90 °C.

Données spectrales et physiques :

- Formule moléculaire : $C_{12}H_{31}PO_5N_2$
- Masse molaire : $316,4 \text{ g.mol}^{-1}$
- Aspect physique : poudre blanche
- ^1H -RMN (CDCl_3 , 400 MHz, TMS) : δ (ppm) : 1,04-1,12 (m, 12H, $P-CH_2-CH_2-(CH_2)_6-CH_2-CH_2-COOCH_3$) ; 1,25-1,36 (m, 4H, $P-CH_2-CH_2-(CH_2)_6-CH_2-CH_2-COOCH_3$) ; 1,36-1,49 (m, 2H, $P-CH_2-R$) ; 2,17-2,24 (t, 2H, $R-CH_2-COOCH_3$) ; 3,49-3,52 (s, 3H, $R-CH_2-COOCH_3$)
- ^{31}P -RMN (CDCl_3 , 376 MHz, standard externe 85 % H_3PO_4) : δ (ppm) : 27,7

Annexe C

Techniques expérimentales

C.1 Chauffage par induction (CI)

Le chauffage par induction est une technique de chauffage de matériaux conducteurs dont l'avantage principal réside dans le fait qu'il provoque un échauffement direct de la pièce et non un échauffement indirect comme c'est le cas avec les techniques de chauffage conventionnelles.

Le principe repose sur deux lois physiques : la loi de l'induction électromagnétique (découlant des lois de Faraday (Equation C.1) : "La force électromotrice (Emf) induite dans un circuit fermé est proportionnelle au taux de variation du flux du champ magnétique (Φ_B) traversant la surface du circuit par rapport au temps, et inversement" et de Lentz : "Le courant induit par une variation de flux magnétique s'oppose à la cause qui l'a fait naître"). Dès lors, lorsque l'on fait passer un courant alternatif à travers une bobine électromagnétique (solénoïde), il en résulte donc le passage d'un courant alternatif à travers le circuit de celle-ci. Cette variation de courant produit, dans son environnement, un champ magnétique variable de même fréquence que le courant. Le signe négatif présent dans l'Equation C.1 est expliqué par la loi de Lentz citée précédemment.

$$Emf = -\frac{\partial\Phi_B}{\partial t} \quad (C.1)$$

Si maintenant un matériau conducteur est placé à l'intérieur du solénoïde (dans la variation du champ magnétique), des courants induits (appelés courants de Foucault) apparaissent à la surface. La présence de ces courants à la surface provoque un échauffement de cette dernière de par sa résistance électrique interne par effet Joule. L'énergie (W) dissipée dans le conducteur lorsqu'un courant (I) circule dans un conducteur de résistance électrique (R) durant un temps (t) est donnée ci-dessous (Equation C.2).

$$W = RI^2t \quad (\text{C.2})$$

Une autre notion importante intervenant lors du chauffage par induction est l'effet de peau. Lorsqu'un courant alternatif traverse un matériau conducteur, la distribution de courant à travers la section du conducteur n'est pas uniforme. La densité de courant est maximale à la surface et décroît de façon exponentielle de la surface vers le centre de ce matériau. Ce phénomène de distribution non uniforme du courant, à travers la section du conducteur, propre aux courants alternatifs, est appelé effet de peau. L'effet de peau induit dès lors une profondeur de pénétration du courant au sein du substrat. Cette profondeur de pénétration (δ_{th}) est définie comme étant l'épaisseur du conducteur dans laquelle est concentré 63 % du courant induit. La profondeur de pénétration d'un courant alternatif dépend de la fréquence du courant alternatif (f), de la résistivité du matériau (ρ) et de la perméabilité magnétique du matériau (μ) (Equation C.3).

$$\delta_{th} = \sqrt{\frac{\rho}{f\mu\pi}} \quad (\text{C.3})$$

Cette équation montre qu'il est donc nécessaire d'appliquer au solénoïde un courant alternatif de haute fréquence afin de diminuer la profondeur de peau et concentrer la chaleur au niveau de la surface.

Le chauffage par induction a été réalisé sur un appareillage Ambrell Easy Heat avec une puissance de sortie de 725 W et une fréquence de 198 kHz. Le solénoïde

utilisé est composé de 7 spires avec un diamètre interne de 9 cm. Le chauffage par induction est obtenu par application du courant alternatif pendant 120 s suivi d'une période de relaxation de 180 s et ce pendant une 1 h.

C.2 Mesure des angles de contact

La mesure d'angles de contact nous informe sur l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité. La méthode consiste à mesurer l'angle formé (θ) entre la tangente du profil d'une goutte déposée sur le substrat et la surface de ce substrat (Figure C.1 [234]). Les mesures prises au cours de ce travail ont été réalisées avec de l'eau milli-Q ultra-pure. C'est donc le caractère hydrophile ou hydrophobe de la surface qui est mis en avant. On dénombre quatre situations possibles :

- $\theta = 0^\circ$: mouillage idéal, surface parfaitement hydrophile
- $0^\circ < \theta < 90^\circ$: bon mouillage, surface hydrophile
- $90^\circ < \theta < 180^\circ$: mauvais mouillage, surface hydrophobe
- $\theta = 180^\circ$: aucun mouillage, surface parfaitement hydrophobe

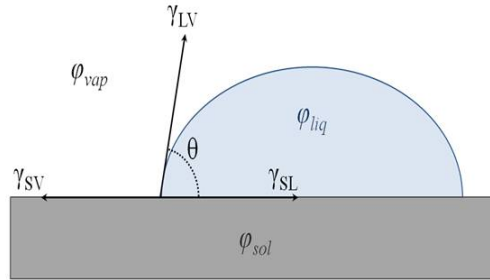


FIGURE C.1 – Représentation schématique de l'angle de contact formé à l'équilibre par une goutte liquide sur une surface d'un substrat [234].

La mouillabilité permet d'accéder à des paramètres thermodynamiques de la surface telles que la tension superficielle (γ) et l'énergie de surface (f) (Equation C.4). L'aire de la surface (A) intervient également.

$$\gamma = f + A \frac{\partial f}{\partial A} \quad (C.4)$$

Dans un système solide-liquide-vapeur, la formation de la goutte résulte de l'équilibre des différentes tensions superficielles. L'équation de Young (Equation C.5) relie ces différentes tensions superficielles à l'angle de contact (θ) formé (dans laquelle les indices S , L et V désignent respectivement le solide, le liquide et la vapeur).

$$\cos\theta = \frac{(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LV}} \quad (\text{C.5})$$

Un goniomètre VCA 2500 XE piloté par ordinateur et contrôlé par le logiciel informatique Windrop a été utilisé pour les mesures des angles de contact. Pour chaque mesure, un volume constant de 2 μL d'eau milli-Q ultra pure a été déposé. Chaque échantillon a fait l'objet d'au minimum 9 mesures. Les résultats repris correspondent à la moyenne de ces mesures.

C.3 Ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique expérimentale d'analyse non destructive, basée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière, après réflexion sur une surface plane. Sa principale application est la mesure d'épaisseur avec une précision de l'ordre de l'Angström (\AA). Mais, elle permet également la mesure d'épaisseurs de couches en croissance et de rugosité. Il est important de noter que c'est une technique indirecte nécessitant l'utilisation d'un modèle décrivant l'échantillon à analyser.

Soit une onde plane arrivant sur une surface plane avec un angle Φ_0 par rapport à la normale. Une partie de cette onde sera soit absorbée, soit réfractée selon un angle Φ_1 par rapport à la normale, soit réfléchi selon un angle Φ_0 par rapport à la normale (Figure C.2 [325]). Le champ électrique (\vec{E}_i) de l'onde incidente peut être décomposé en une composante parallèle au plan d'incidence (\vec{E}_{pi}) et une composante perpendiculaire au plan d'incidence (\vec{E}_{si}). Le champ électrique, de l'onde après réflexion (\vec{E}_r) sur l'échantillon, peut également être décomposé en une composante parallèle au plan d'incidence (\vec{E}_{pr}) et une composante perpendiculaire à celui-ci (\vec{E}_{sr}).

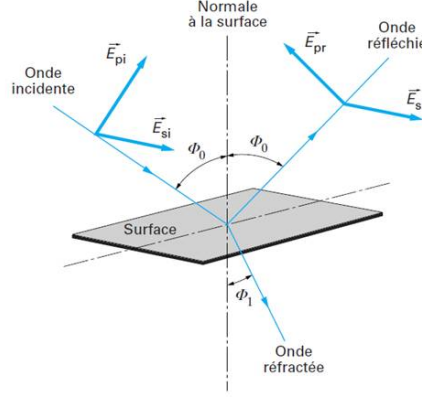


FIGURE C.2 – Représentation schématique de la réflexion des axes de polarisation à la surface d'un substrat [325].

Deux coefficients complexes de réflexion pour une polarisation parallèle au plan d'incidence et une polarisation perpendiculaire au plan d'incidence (r_p et r_s respectivement) peuvent être définis (Equations C.6 et C.7).

$$r_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} = |r_p| \exp(j\delta_p) \quad (\text{C.6})$$

$$r_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}} = |r_s| \exp(j\delta_s) \quad (\text{C.7})$$

D'un point de vue pratique, l'ellipticité (φ), qui est le rapport des deux coefficients complexes de réflexion (r_p et r_s), dépendant du module ($|r_p|$ et $|r_s|$) et des phases (δ_p et δ_s) de ces complexes, est mesurée (Equation C.8).

$$\varphi = \frac{r_p}{r_s} = \frac{|r_p| \exp(j\delta_p)}{|r_s| \exp(j\delta_s)} = \frac{|r_p|}{|r_s|} \exp(j(\delta_p - \delta_s)) = \tan \Psi \exp(j\Delta) \quad (\text{C.8})$$

L'ensemble de ces paramètres définit une ellipse. Cette dernière est caractérisée par son ellipticité (φ) et l'angle de rotation (Θ) entre l'axe principal de l'ellipse et l'axe p (Figure C.3 [325]). Pratiquement, la mesure conduit à l'identification de deux quantités Ψ et Δ . D'un point de vue signification physique, Ψ donne l'angle de la diagonale du rectangle dans lequel l'ellipse est incluse tandis que Δ donne une idée de "l'épaisseur" de l'ellipse.

Qui plus est, pour un échantillon isotrope et massif, l'angle de réfraction (Φ_1) est régi par la loi de Descartes (Equation C.9) dans laquelle l'indice du milieu extérieur (N_0), l'indice du substrat (N_1), l'angle d'incidence (Φ_0) et l'angle de réfraction (Φ_1) interviennent.

$$N_0 \sin \Phi_0 = N_1 \sin \Phi_1 \quad (\text{C.9})$$

L'indice d'un milieu, qui est fonction de la longueur d'onde (λ), se compose d'un indice réel de réfraction (n) ainsi que d'un coefficient d'extinction (k) (Equation C.10).

$$N(\lambda) = n(\lambda) + jk(\lambda) \quad (\text{C.10})$$

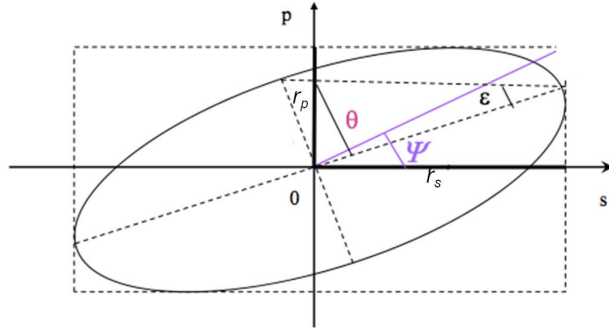


FIGURE C.3 – Représentation schématique de l'ellipse formée après réflexion d'une onde plane sur une surface plane [325].

Il en découle que la mesure de φ et donc de Ψ et Δ se font à un angle d'incidence Φ_0 et une longueur d'onde λ donnés. Les équations peuvent être résumées de la manière suivante (Equation C.11).

$$\varphi = \frac{r_p(\Phi_0)}{r_s(\Phi_0)} = f(\Psi, \Delta) = f(n(\lambda), k(\lambda)) \quad (\text{C.11})$$

Cette mesure permettra de déterminer directement les indices n et k d'un substrat ou d'une couche d'épaisseur connue ou inversement l'épaisseur d'une couche connaissant ses indices n et k . C'est le type d'exploitation directement accessible avec un ellipsomètre mono longueur d'onde.

Les mesures ont été réalisées sur un ellipsomètre Sentech SE 400 adv piloté par ordinateur grâce au logiciel SE 400 Advanced 2.20. Il s'agit d'un ellipsomètre mono longueur d'onde ($\lambda = 632,80$ nm) avec un angle d'incidence de 70° . Les indices n et k d'un substrat de référence de Phynox ont été obtenus par mesure directe : 2,33 et 4,13, respectivement. Les indices n des monocouches et des différentes couches hydrophiles (polymères ou LbL) ont été fixés respectivement à 1,45 et 1,49. Tous les indices k ont été fixés à 0,00.

C.4 Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) est une technique qualitative et semi-quantitative permettant la détermination de la composition d'une surface en se basant sur le principe de la photoionisation. Lors de l'analyse, l'échantillon est irradié sous un flux monochromatique de rayons X, lesquels vont interagir avec les atomes (Y) présents en surface, et induire l'éjection d'électrons (appelés photoélectrons) (Equation C.12).

$$Y + h\nu \rightarrow Y^+ + e^- \quad (\text{C.12})$$

Ce principe d'excitation et d'émission électroniques suit la loi de la conservation de l'énergie. L'énergie du faisceau incident (En ; où h est la constante de Planck ($6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s) et ν la fréquence de radiation) est égal à la somme de l'énergie cinétique (E_{cin}) de l'électron éjecté, de son énergie de liaison (E_l) et du travail d'extraction de l'électron (Φ) (Equation C.13). Si l'énergie fournie par le photon X est suffisante pour permettre la photoionisation, l'excès énergétique sera transmis à l'électron sous forme d'énergie cinétique. L'énergie de liaison d'un électron provenant d'un niveau de cœur étant caractéristique de chaque atome, l'XPS peut dès lors être utilisée pour identifier et quantifier les éléments présents en surface.

$$En = h\nu = E_{cin} + E_l + \Phi \quad (C.13)$$

Cette énergie peut se retrouver déplacée de quelques eV en fonction de l'environnement chimique de l'atome. Après l'éjection de l'électron, l'atome émetteur se trouve dans un état excité et peut retourner à son état fondamental par deux processus différents (Figure C.4 [234]) : l'émission d'un rayon X ou l'émission Auger (un électron d'une couche de valence est éjecté au cours du processus de relaxation).

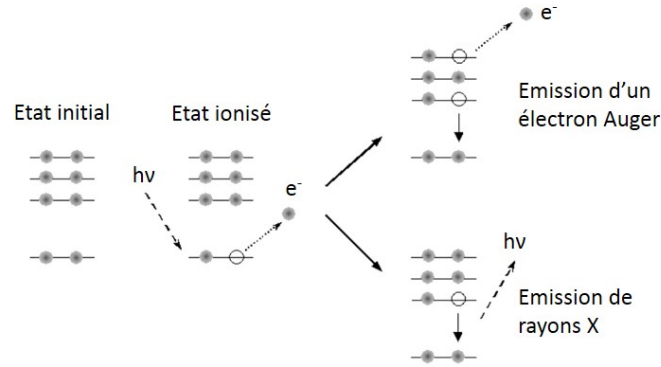


FIGURE C.4 – Représentation schématique de l'émission d'électrons et des deux phénomènes de désexcitation d'un ion [234].

En plus de la détermination de la nature des éléments et de leur environnement chimique, l'XPS permet d'effectuer une analyse semi-quantitative des atomes présents en surface. L'intensité du signal (I_s) est proportionnelle à une constante (K), au nombre d'atomes de l'élément par unité de volume (N_{at}), à la section efficace de photoionisation de l'élément (τ), au libre parcours moyen des photoélectrons (λ_m), à l'aire de la surface analysée (A) et à la fonction de transmission de l'analyseur (F_t) (Equation C.14).

$$I_s = KN_{at}\tau\lambda_mF_t \quad (C.14)$$

En considérant le facteur de Scofield (S) qui regroupe les coefficients de sensibilité donnés à l'Equation C.14 pour en exprimer une forme simplifiée (Equation C.15), il est possible de normaliser les intensités mesurées et dès lors, de quantifier l'abondance de chacun des éléments présents en surface, notamment par détermination du rapport

entre deux atomes par un simple rapport des intensités normalisées (Equation C.16) :

$$I_s = SN_{at} \quad (\text{C.15})$$

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{S_A N_A}{S_B N_B} \quad (\text{C.16})$$

Les rayons X sont issus du bombardement d’une anode d’aluminium. Le faisceau résultant sera rendu monochromatique à l’aide du monochromateur en quartz. En fin de parcours, les photoélectrons sont captés par un analyseur qui détermine leurs énergies cinétiques respectives. La chambre d’analyse est placée sous ultrahaut vide afin d’éviter toute contamination de surface et d’augmenter le libre parcours moyen des particules entre la source, l’échantillon et le détecteur (Figure C.5 [234]).

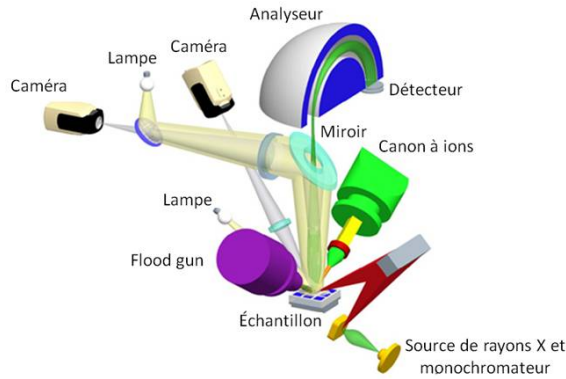


FIGURE C.5 – Représentation schématique d’un spectromètre XPS [234].

Le spectromètre utilisé dans le cadre de cette thèse est un appareil de type SSX-100 Surface Science Instruments. Les photoélectrons sont excités en utilisant une source monochromatique permettant d’obtenir la raie K_α unique de l’aluminium (1486,6 eV). Ces derniers sont collectés avec un angle d’incidence de 35° par rapport à la normale à la surface et détectés avec un analyseur hémisphérique. Durant l’acquisition des données, la pression est maintenue très basse (conditions de ultrahaut vide, 1.10^{-9} Torr) et les énergies de liaison des pics obtenus sont calibrées par rapport à l’énergie de liaison de la raie du carbone C 1s aliphatique, fixée conventionnellement à 285,0 eV. Les reconstitutions mathématiques des pics XPS étudiés ont été

réalisées à l'aide d'un logiciel WINSPEC développé au sein du laboratoire ELISE de l'Université de Namur. La reproductibilité en terme d'énergie de liaison déterminée sur différents échantillons est de l'ordre de 0,3 eV et les valeurs sont typiques de celles trouvées dans la littérature pour des environnements atomiques correspondants.

C.5 Spectroscopie infrarouge : réflexion totale atténuée (ATR)

La spectroscopie infrarouge est la plus ancienne spectroscopie vibrationnelle et la plus largement utilisée. Dans une spectroscopie infrarouge, la radiation incidente est absorbée par un ensemble de molécules. Sous l'effet du rayonnement infrarouge, les molécules vont subir des changements d'état vibrationnel, à des fréquences de vibrations caractéristiques de chaque groupement moléculaire. La condition nécessaire pour qu'une vibration moléculaire soit active en infrarouge est qu'il y ait un changement net dans le moment dipolaire (la variation du moment dipolaire doit être non nulle). Les fortes bandes d'absorption infrarouge correspondent généralement à des vibrations de liaisons polaires. Cette méthode d'analyse est qualitative et non destructive.

Dans le cadre de ce travail, l'infrarouge par réflexion totale atténuée (ATR) a été utilisée. Dans cette technique, ce sont les changements lors des réflexions totales d'un rayon infrarouge qui sont mesurés à l'interface entre un échantillon et un cristal. Un rayon IR est envoyé à l'intérieur d'un cristal caractérisé par un indice de réfraction important. Au delà d'un certain angle d'incidence, le rayonnement subit de multiples réflexions totales dont certaines s'opèrent à l'interface entre le cristal et la surface de l'échantillon en contact avec ce dernier. La réflexion du rayon est perturbée par la formation d'une onde progressive dite évanescente qui pénètre de quelques microns dans l'échantillon. L'onde est alors atténuée ou altérée lorsqu'une partie de l'énergie est absorbée par les molécules à la surface de l'échantillon (Figure C.6 [326]). Les spectres obtenus sont construits en fonction de la réflectance (R_{IR}), déterminée grâce

au rapport de l'intensité du rayon réfléchi (I_R) par l'intensité réfléchie d'un matériau non absorbant (I_0) (Equation C.17).

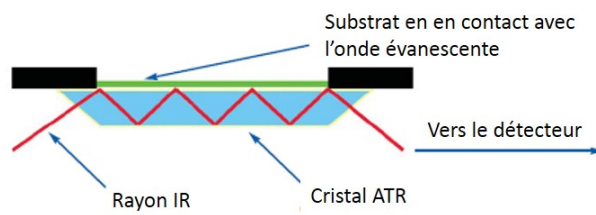


FIGURE C.6 – Représentation schématique du parcours du rayon IR en ATR [326].

$$R_{IR} = \frac{I_R}{I_0} \quad (\text{C.17})$$

Les spectres ATR ont été collectés sur un appareillage Brucker-Equinox 55 - PMA37 équipé d'un détecteur MCT (refroidi par azote liquide) et d'un cristal de germanium. Les spectres présentés sont la moyenne de 120 scans avec une résolution spectrale de 2 cm^{-1} .

C.6 Techniques électrochimiques

Lors de ce travail, deux techniques de caractérisations électrochimiques ont été employées : la voltampérométrie cyclique (CV) et les courbes de polarisations (LSV). Ces deux types de mesures ont été réalisés à l'aide d'une cellule électrochimique à trois électrodes, comprenant une électrode au calomel saturé (ECS) comme électrode de référence (RE), une feuille de platine comme contre-électrode (CE) et le substrat de Phynox comme électrode de travail (WE) dont la surface d'analyse est contrôlée et fixée à $0,28 \text{ cm}^2$ (Figure C.7 [234]).

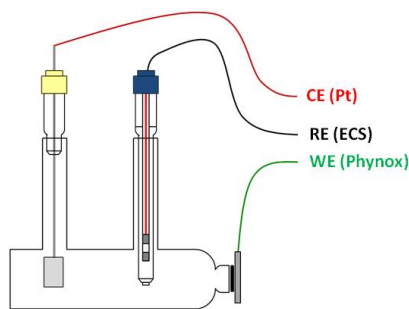


FIGURE C.7 – Représentation schématique du système électrochimique utilisé pour les mesures électrochimiques [234].

Les courbes intensités-potentiels présentées dans ce travail ont été acquises à l'aide d'un potentiostat EG&G 263 A piloté par ordinateur grâce au logiciel PAR research electrochemistry M 270. Les voltampérométries cycliques ont été réalisées dans une solution NaOH 0,1 M en balayant le potentiel de -0,6 V à +0,6 V avec une vitesse de balayage de 20 mV.s⁻¹. Les courbes de polarisation ont été obtenues en travaillant dans une solution NaCl 0,5 M en balayant le potentiel de -1,0 V à +1,0 V à 1 mV.s⁻¹.

C.6.1 Voltampérométrie cyclique (CV)

La voltampérométrie cyclique est une technique qui consiste à faire varier linéairement le potentiel de l'électrode de travail entre deux valeurs limites (E_{min} et E_{max}) de manière alternée (Figure C.8 [234]). Cette technique est, à l'heure actuelle, l'une des techniques électrochimiques les plus utilisées, que ce soit pour l'étude de mécanismes réactionnels ou pour des analyses plus quantitatives. Le voltammogramme résultant est caractérisé par les courants et potentiels d'un (ou plusieurs) pic(s) d'oxydation ($E_{p,a}$), et d'un (ou plusieurs) pic(s) de réduction ($E_{p,c}$) (Figure C.8 [327]). L'intensité de ces pics (i_p) est influencée par différents paramètres, comme indiqué par l'équation de Randles-Sevcik (Equation C.18), dépendant de la surface de l'électrode (A), du nombre d'électrons échangés au cours de la réaction (n_e), du coefficient de diffusion (D), de la vitesse de balayage (v) et de la concentration de l'espèce (C).

$$i_p = 2,69.10^5 An_e^{3/2} D^{1/2} v^{1/2} C \quad (C.18)$$

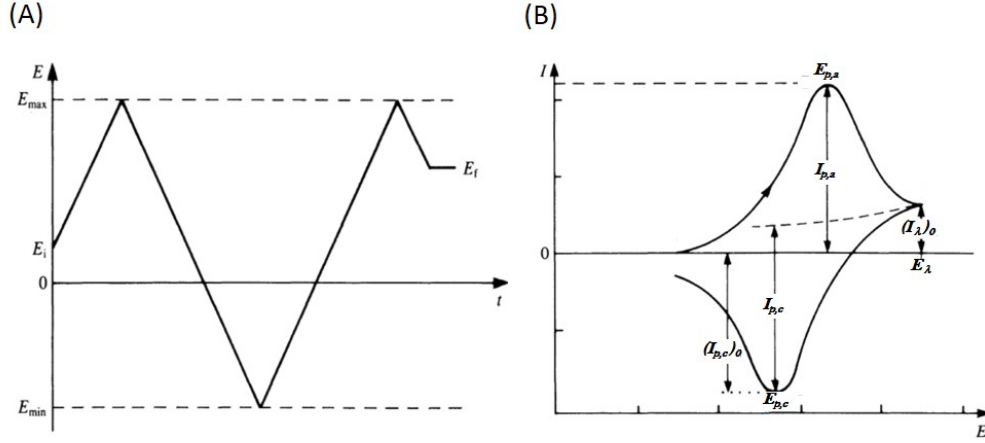


FIGURE C.8 – Représentations schématiques de la variation de potentiel utilisée en voltampérométrie cyclique (A) ; et d'un voltampérogramme cyclique typique (B) [234].

Dans le cas de figure où le substrat a été modifié par diverses couches organiques, le voltampérogramme permet de déterminer le taux de blocage (TB), correspondant au nombre des sites électrochimiquement actifs, par calcul des aires de la vague d'oxydation du substrat de référence (Q_{ref}) et de l'échantillon modifié (Q_{mod}) (Equation C.19).

$$TB = 100 \cdot \frac{Q_{ref} - Q_{mod}}{Q_{ref}} \quad (C.19)$$

C.6.2 Courbes de polarisation (LSV)

D'un point de vue de la cinétique électrochimique, le passage de courant et les réactions à l'électrode peuvent être limités de deux manières distinctes : soit par transfert de charges, soit par transport des matières électroactives à la surface. Dans le cas des courbes de polarisation, un balayage lent est appliqué de sorte à permettre le renouvellement de matières à l'électrode et de n'être limité que par le transfert de charge. Dans ce cas, l'équation de Butler-Volmer (Equation C.20) établissant la relation entre la surtension (η) et la densité de courant (i) peut être appliquée.

Cette équation fait intervenir : les densités de courant anodique (i_a), cathodique (i_c) et d'échange (i_0), le coefficient de transfert de charge (α), le nombre d'électrons impliqués dans la réaction (n_e), la température (T), la constante de Faraday (F ; 96485 Cb.mol⁻¹) et celle des gaz parfaits (R ; 8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹).

$$i = i_a + i_c = i_0 \exp\left(\frac{\eta \alpha n_e F}{RT}\right) - i_0 \exp\left(-\frac{\eta (1 - \alpha) n_e F}{RT}\right) \quad (\text{C.20})$$

Cette équation peut être simplifiée après définition préalable des coefficients de Tafel anodique (β_a) et cathodique (β_c) (Equations C.21 et C.22).

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha n_e F} \quad (\text{C.21})$$

$$\beta_c = \frac{RT}{(1 - \alpha) n_e F} \quad (\text{C.22})$$

L'équation C.20 peut donc se réécrire sous une forme simplifiée (Equation C.23).

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) - i_0 \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_c}\right) \quad (\text{C.23})$$

Cette équation est généralement présentée sous forme du logarithme de la densité de courant en fonction de la surtension (représentation de Tafel - Figure C.9 [234]). Cette approche permet de mesurer graphiquement le courant d'échange par extrapolation de deux droites au potentiel réversible (droites de Tafel). En effet, lorsque la surtension est suffisamment importante, la cinétique d'une des deux réactions devient négligeable et la relation entre le logarithme de la densité de courant et la surtension devient linéaire. On obtient alors les domaines de Tafel anodique (si $\eta/\beta_a > 1$) et cathodique (si $\eta/\beta_c < 1$) (Equations C.24 et C.25).

$$\log i_a = \frac{\eta - a_a}{b_a} \quad (\text{C.24})$$

$$\log i_c = \frac{\eta - a_c}{b_c} \quad (\text{C.25})$$

L'intersection de ces deux droites permet la détermination du potentiel réversible (Equation C.26) et de la densité de courant atteint spontanément lorsque la surtension est nulle. Cependant, dans le cas d'un système mixte (régé par une réaction anodique et une réaction cathodique, et faisant intervenir des couples redox différents), le potentiel correspondant à cette position est le potentiel de corrosion.

$$\eta = E - E_{rev} \quad (C.26)$$

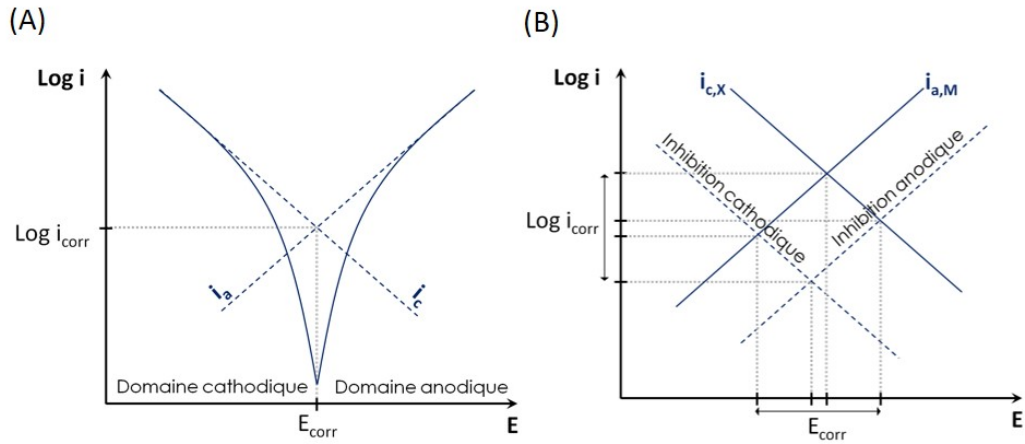


FIGURE C.9 – Représentations schématiques de la courbe de Butler-Volmer et des droites de Tafel qui y sont associées (A) ainsi que du diagramme d'Evans présentant les différentes inhibitions possibles (B) [234].

Si on applique une variation de potentiel par rapport à ce potentiel de corrosion, le système est polarisé de sorte que la densité de courant observée sera égale à la somme des densités de courants partiels du système, comprenant les courants anodiques (i_a) et cathodiques (i_c) du métal (M) et de l'environnement (X) (Equation C.27).

$$i = i_{a,M} + i_{c,M} + i_{a,X} + i_{c,X} \quad (C.27)$$

La représentation de ces composantes selon le diagramme d'Evans (Figure C.9) peut s'avérer très utile afin de déterminer le caractère inhibiteur dû à la modification du substrat. Si une inhibition a lieu, trois cas sont possibles : une inhibition cathodique (accompagnée d'une diminution du potentiel de corrosion), une inhibition

anodique (accompagnée d'une augmentation du potentiel de corrosion), ou encore une inhibition mixte (menant à une baisse de la densité de courant de corrosion à un potentiel de corrosion similaire).

De manière générale, les courbes de polarisation obtenues peuvent être divisées en plusieurs zones distinctes (Figure C.10 [234]). Dans la zone de potentiels cathodiques, les densités de courant mesurées proviennent de la réduction des protons et la surface n'est pas sujette à la corrosion. En effet, la dissolution active du métal s'effectuera plutôt dans la zone de potentiels anodiques jusqu'au potentiel de passivation (E_{pass}) à partir duquel la densité de courant atteindra un pallier soit directement (cas des métaux actifs - Figure C.10 - 1), soit après une diminution du courant due à la passivation du métal (cas des métaux oxydables - Figure C.10 - 2). Cependant, dans certains cas, l'apparition de deux types de piqûrations peuvent apparaître : des piqûrations métastables (Figure C.10 - 3) ou une piqûration stable et en croissance permanente (Figure C.10 - 4), cette dernière pouvant être occasionnellement suivie d'une seconde zone de passivation (Figure C.10 - 5). Enfin, à des potentiels trop élevés, il va y avoir une rupture de la passivité accompagnée d'une dissolution des ions métalliques. Dès lors, une fois $E > E_{O_2}$, la réaction d'oxydation de l'eau en O_2 va avoir lieu, avec pour effet une augmentation de la densité de courant (Figure C.10 - 6).

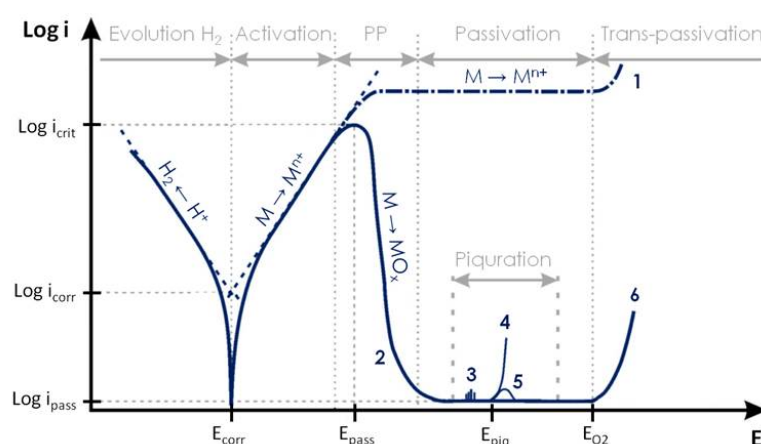


FIGURE C.10 – Représentation schématique d'une courbe de polarisation typique d'un substrat [234].

C.7 UV-ozone

Afin d'obtenir une surface exempte de contaminations, les substrats de Phynox sont traités par UV-ozone. Le principe de cette technique consiste à irradier les substrats à deux longueurs d'onde différentes : 184,9 nm et 253,7 nm. La première a pour conséquence de dissocier l'oxygène en oxygène atomique et de provoquer la formation d'ozone. La deuxième est adsorbée par l'ozone et la plus grande partie des hydrocarbures. Ceux-ci sont dans un état excité et vont produire, après réaction avec l'ozone et l'oxygène atomique, des composés plus petits et volatils.

Un appareillage UVC-Cleaner Model No 42-220 a été utilisé dans le cadre de ces travaux. Chaque substrat de Phynox a été systématiquement soumis à un traitement de 30 min.

Annexe D

Liste des publications

D.1 Publications parues

1. B. Barthélémy, S. Devillers, I. Minet, J. Delhalle and Z. Mekhalif. Surface-initiated ATRP of 2-(methacryloyloxy)ethyl 2-(trimethylammonio)ethyl phosphate on Phynox. *Applied Surface Science*, 258 :466-473, 2011.
2. B. Barthélémy, S. Devillers, G. Fonder, J. Delhalle and Z. Mekhalif. Chitosan and alginate layer-by-layer assembly on Phynox (Co-Cr Alloy) surface modified by alkylcarboxylic ammoniumphosphonate derivatives. *Journal of the Electrochemical Society*, 160 :H820-H828, 2013.
3. B. Barthélémy, S. Maheux, S. Devillers, F. Kanoufi, C. Combellas, J. Delhalle and Z. Mekhalif. Synergistic effect on corrosion resistance of Phynox substrates grafted with surface-initiated ATRP (co)polymerization of 2-(methacryloyloxy) ethylphosphorylcholine (MPC) and 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA). *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6 :10060-10071, 2014.
4. B. Barthélémy, F. Kanoufi, C. Combellas, J. Delhalle and Z. Mekhalif. Phynox improved corrosion resistance with MPC initiated from mixed monolayers of phosphonic acids. *Journal of the Electrochemical Society*, 161 :C1-C6, 2014.

D.2 Publications parues de travaux connexes

1. B. Barthélémy, S. Devillers, I. Minet, J. Delhalle and Z. Mekhalif. Induction heating for surface triggering styrene polymerization on titanium modified with ATRP initiator. *Journal of Colloid and Interface Science*, 354 :873-879, 2011.
2. S. Devillers, B. Barthélémy, I. Fery, J. Delhalle and Z. Mekhalif. Functionalization of Nitinol Surface toward a versatile platform for post-grafting chemical reactions. *Electrochimica Acta*, 56 :8129-8137, 2011.
3. S. Devillers, B. Barthélémy, J. Delhalle and Z. Mekhalif. Induction heating vs conventional heating for the hydrothermal treatment of Nitinol and its subsequent 2-(methacryloyloxy)ethyl 2-(triméthylammonio)ethyl phosphate coating by surface-initiated atom transfer radical polymerization. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3 :4059-4066, 2011.
4. S. Devillers, J-F. Lemineur, V. S. Dilimon, B. Barthélémy, J. Delhalle and Z. Mekhalif. Polyelectrolyte multilayer deposition on nickel modified with self-assembled monolayers of organophosphonic acids for biomaterials : electrochemical and spectroscopic evaluation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 :19252-19261, 2012.

Bibliographie

- [1] D. F. Williams. *The Williams dictionary of biomaterials*. Liverpool University Press, Liverpool, 1999.
- [2] Banque des savoirs, le savoir partagé. Biomatériaux : une avancée majeure avec le titane poreux. <http://www.savoirs.essonne.fr/thematiques/la-vie/medecine-sante/biomateriaux-une-avancee-majeure-avec-le-titane-poreux/>, 14/05/2014 [En ligne].
- [3] A. S. Hoffman, F. J. Schoen, and J. E. Lemons. *Biomaterials science : an introduction to materials in medicine*. Elsevier Academic Press, San Diego, 1997.
- [4] R. Schmidt. *Traité des Matériaux 7 : comportement des matériaux dans les milieux biologiques*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 1999.
- [5] S. Biltresse. *Promotion de l'adhésion cellulaire par le couplage covalent de peptidomimétiques sur une membrane polymère*. Manuscrit de thèse - UCL, 2005.
- [6] J. W. Nicholson. *The chemistry of medical and dental materials*. RSC Materials Monographs, Cambridge, 2002.
- [7] W. Feng, S. Zhu, K. Ishihara, and J. L. Brash. Adsorption of fibrinogen and lysozyme on silicon grafted with poly(2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine) via surface-initiated atom transfer radical polymerization. *Langmuir*, 21 :5980–5987, 2005.
- [8] C. Yoshikawa, A. Goto, Y. Tsujii, T. Fukuda, T. Kimura, K. Yamamoto, and A. Kishida. Protein repellency of well-defined, concentrated poly(2-hydroxyethyl methacrylate) brushes by the size-exclusion effect. *Macromolecules*, 39 :2284–2290, 2006.
- [9] W. Feng, S. Zhu, K. Ishihara, and J. L. Brash. Protein resistant surfaces : comparison of acrylate graft polymers bearing oligo-ethylene oxide and phosphorylcholine side chains. *Biointerphases*, 1 :50–60, 2006.
- [10] W. Feng, Xiang G., G. McClung, S. Zhu, K. Ishihara, and J. L. Brash. Methacrylate polymer layers bearing poly(ethylene oxide) and phosphorylcholine side chains as non-fouling surfaces : In vitro interactions with plasma proteins and platelets. *Acta Biomaterialia*, 7 :3692–3699, 2011.
- [11] J. C. Palmaz, S. Bailey, D. Marton, and E. Sprague. Influence of stent design and material composition on procedure outcome. *Journal of Vascular Surgery*, 36 :1031–1039, 2002.
- [12] M. J. Berrocal, R. D. Johnson, I. H. A. Badr, M. Liu, D. Gao, and L. G. Bachas. Improving the blood compatibility of ion-selective electrodes by employing poly(MPC-co-BMA), a copolymer containing phosphorylcholine, as a membrane coating. *Analytical Chemistry*, 74 :3644–3748, 2002.
- [13] C. Li, J. Jin, J. Liu, X. Xu, and J. Yin. Improving hemocompatibility of polypropylene via surface-initiated atom transfer radical polymerization for covalently coupling BSA. *RSC Advances*, 4 :24842–24851, 2014.
- [14] D. F. Kallmes, J. K. McGraw, A. J. Evans, J. M. Mathis, R. W. Hergenrother, M. E. Jensen, Harry J Cloft, M. Lopes, and J. E. Dion. Thrombogenicity of hydrophilic and nonhydrophilic microcatheters and guiding catheters. *American Journal of Neuroradiology*, 18 :1243–1251, 1997.
- [15] K. Ishihara, H. Nomura, T. Mihara, K. Kurita, Y. Iwasaki, and N. Nakabayashi. Why do phospholipid polymers reduce protein adsorption? *Journal of Biomedical Materials Research*, 39 :323–330, 1998.
- [16] K. Ishihara. Bioinspired phospholipid polymer biomaterials for making high performance artificial organs. *Science and Technology of Advanced Materials*, 1 :131–138, 2000.
- [17] H. Kitano, M. Imai, T. Mori, M. Gemmei-Ide, Y. Yokoyama, and K. Ishihara. Structure of water in the vicinity of phospholipid analogue copolymers as studied by vibrational spectroscopy. *Langmuir*, 19 :10260–10266, 2003.
- [18] K. Ishihara, H. Oshida, Y. Endo, and T. Ueda. Hemocompatibility of human whole blood on polymers with a phospholipid polar group and its mechanism. *Journal of Biomedical Materials*, 26 :1543–1552, 1992.

- [19] J-K. Chen, Z-Y. Chen, H-C. Lin, P-D. Hong, and F-C. Chang. Patterned poly(2-hydroxyethyl methacrylate) brushes on silicon surfaces behave as "tentacles" to capture ferritin from aqueous solution. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 1 :1525–1532, 2009.
- [20] H. Kitano, K. Sudo, K. Ichikawa, M. Ide, and K. Ishihara. Raman spectroscopic study on the structure of water in aqueous polyelectrolyte solutions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104 :11425–11429, 2000.
- [21] W. Huang, J-B. Kim, M. L. Bruening, and G. L. Baker. Functionalization of surfaces by water-accelerated atom-transfer radical polymerization of hydroxyethyl methacrylate and subsequent derivatization. *Macromolecules*, 35 :1175–1179, 2002.
- [22] E. L. Brantley, T. C. Holmes, and G. K. Jennings. Modification of ATRP surface-initiated poly(hydroxyethyl methacrylate) films with hydrocarbon side chains. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 :16077–16084, 2004.
- [23] Z. Bao, M. L. Bruening, and G. L. Baker. Control of the density of polymer brushes prepared by surface-initiated atom transfer radical polymerization. *Macromolecules*, 39 :5251–5258, 2006.
- [24] H. Gao and K. Matyjaszewski. Synthesis of molecular brushes by "grafting onto" method : combination of ATRP and click reactions. *Journal of the American Chemical Society*, 129 :6633–6639, 2007.
- [25] C-D. Vo, A. Schmid, S. P. Armes, K. Sakai, and S. Biggs. Surface ATRP of hydrophilic monomers from ultrafine aqueous silica sols using anionic polyelectrolytic macroinitiators. *Langmuir*, 23 :408–413, 2007.
- [26] R. Barbey, L. Lavanant, D. Paripovic, N. Schüwer, C. Sugnaux, S. Tugulu, and H. A. Klok. Polymer brushes via surface-initiated controlled radical polymerization : synthesis, characterization, properties, and applications. *Chemical Reviews*, 109 :5437–5527, 2009.
- [27] W. J. Yang, T. Cai, K-G. Neoh, E-T. Kang, G. H. Dickinson, S. L-M. Teo, and D. Rittschof. Biomimetic anchors for antifouling and antibacterial polymer brushes on stainless steel. *Langmuir*, 27 :7065–7076, 2011.
- [28] R. M. Ottenbrite, K. Park, and T. Okano. *Biomedical applications of hydrogels handbook*. Springer, londre edition, 2010.
- [29] S. Clarke, M. C. Davies, C. J. Roberts, S. J. B. Tendler, P. M. Williams, V. O’Byrne, A. L. Lewis, and J. Russell. Surface mobility of 2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine-co-lauryl methacrylate polymers. *Langmuir*, 16 :5116–5122, 2000.
- [30] E. J. Lobb, I. Ma, N. C. Billingham, S. P. Armes, and A. L. Lewis. Facile synthesis of well-defined, biocompatible phosphorylcholine-based methacrylate copolymers via atom transfer radical polymerization at 20 degrees C. *Journal of the American Chemical Society*, 123 :7913–7914, 2001.
- [31] Y. Ma, Y. Tang, N. C. Billingham, S. P. Armes, A. L. Lewis, A. W. Lloyd, and J. P. Salvage. Well-defined biocompatible block bopolymers via atom transfer radical polymerization of 2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine in protic media. *Macromolecules*, 36 :3475–3484, 2003.
- [32] R. Iwata, P. Suk-In, V. P. Hoven, A. Takahara, K. Akiyoshi, and Y. Iwasaki. Control of nanobiointerfaces generated from well-defined biomimetic polymer brushes for protein and cell manipulations. *Biomacromolecules*, 5 :2308–2314, 2004.
- [33] D. Samanta, S. McRae, B. Cooper, Y. Hu, T. Emrick, J. Pratt, and S. A. Charles. End-functionalized phosphorylcholine methacrylates and their use in protein conjugation. *Biomacromolecules*, 9 :2891–2897, 2008.
- [34] J-H. Seo, R. Matsuno, M. Takai, and K. Ishihara. Cell adhesion on phase-separated surface of block copolymer composed of poly(2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine) and poly(dimethylsiloxane). *Biomaterials*, 30 :5330–5340, 2009.
- [35] Y. Zhao, Q. Tu, J. Wang, Q. Huang, and N. Huang. Crystalline TiO_2 grafted with poly(2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine) via surface-initiated atom-transfer radical polymerization. *Applied Surface Science*, 257 :1596–1601, 2010.
- [36] B. Barthélémy, S. Devillers, I. Minet, J. Delhalle, and Z. Mekhalif. Surface-initiated ATRP of 2-(methacryloyloxy)ethyl 2-(trimethylammonio)ethyl phosphate on Phynox. *Applied Surface Science*, 258 :466–473, 2011.
- [37] S. Devillers, B. Barthélémy, J. Delhalle, and Z. Mekhalif. Induction heating vs conventional heating for the hydrothermal treatment of Nitinol and its subsequent 2-(Methacryloyloxy)ethyl 2-(trimethylammonio)ethyl phosphate coating by surface-initiated atom transfer radical polymerization. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3 :4059–4066, 2011.

- [38] Z. Zhang, A. J. Morse, S. P. Armes, A. L. Lewis, M. Geoghegan, and G. J. Leggett. Effect of brush thickness and solvent composition on the friction force response of poly(2-(methacryloyloxy)ethylphosphorylcholine) brushes. *Langmuir*, 27 :2514–2521, 2011.
- [39] S-H. Ye, C. A. Johnson, J. R. Woolley, H. Murata, L. J. Gamble, K. Ishihara, and W. R. Wagner. Simple surface modification of a titanium alloy with silanated zwitterionic phosphorylcholine or sulfobetaine modifiers to reduce thrombogenicity. *Colloids and surfaces B : Biointerfaces*, 79 :357–364, 2010.
- [40] Y. Inoue and K. Ishihara. Reduction of protein adsorption on well-characterized polymer brush layers with varying chemical structures. *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces*, 81 :350–357, 2010.
- [41] J. Xu, Y. Yuan, B. Shan, J. Shen, and S. Lin. Ozone-induced grafting phosphorylcholine polymer onto silicone film grafting 2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine onto silicone film to improve hemocompatibility. *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces*, 30 :215–223, 2003.
- [42] Y. Yao, K. Fukazawa, W. Ma, K. Ishihara, and N. Huang. Platelet adhesion-resistance of titanium substrate with mussel-inspired adhesive polymer bearing phosphorylcholine group. *Applied Surface Science*, 258 :5418–5423, 2012.
- [43] N. Nakabayashi and D. F. Williams. Preparation of non-thrombogenic materials using 2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine. *Biomaterials*, 24 :2431–2435, 2003.
- [44] V. Karakoc, R. Say, and A. Denizli. Ion-imprinted PHEMA based monolith for the Removal of Fe^{3+} ions from aqueous solutions. *Journal of Applied Polymer Science*, 120 :1829–1836, 2010.
- [45] P. Liu, Q. Chen, L. Li, S. Lin, and J. Shen. Antibiofouling ability and cytocompatibility of the zwitterionic brushes-modified cellulose membrane. *Journal of Materials Chemistry B*, 2 :7222–7231, 2014.
- [46] M. Kyomoto, T. Moro, K. Saiga, F. Miyaji, H. Kawaguchi, Y. Takatori, K. Nakamura, and K. Ishihara. Lubricity and stability of poly(2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine) polymer layer on Co-Cr-Mo surface for hemi-arthroplasty to prevent degeneration of articular cartilage. *Biomaterials*, 31 :658–668, 2010.
- [47] W. Feng, J. L. Brash, and S. Zhu. Non-biofouling materials prepared by atom transfer radical polymerization grafting of 2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine : separate effects of graft density and chain length on protein repulsion. *Biomaterials*, 27 :847–855, 2006.
- [48] Y. Inoue, T. Nakanishi, and K. Ishihara. Adhesion force of proteins against hydrophilic polymer brush surfaces. *Reactive & Functional Polymers*, 71 :350–355, 2011.
- [49] Y. Iwasaki and K. Ishihara. Cell membrane-inspired phospholipid polymers for developing medical devices with excellent biointerfaces. *Science and Technology of Advanced Materials*, 13 :1–14, 2012.
- [50] S. P. Ho, N. Nakabayashi, Y. Iwasaki, T. Boland, and M. LaBerge. Frictional properties of poly(MPC-co-BMA) phospholipid polymer for catheter applications. *Biomaterials*, 24 :5121–5129, 2003.
- [51] A. L. Lewis, P. D. Hughes, L. C. Kirkwood, S. W. Leppard, R. P. Redman, L. A. Tolhurst, and P. W. Stratford. Synthesis and characterisation of phosphorylcholine-based polymers useful for coating blood filtration devices. *Biomaterials*, 21 :1847–1859, 2000.
- [52] A. L. Lewis, T. A. Vick, A. C. Collias, L. G. Hughes, R. R. Palmer, S. W. Leppard, J. D. Furze, A. S. Taylor, and P. W. Stratford. Phosphorylcholine-based polymer coatings for stent drug delivery. *Journal of Materials Science : Materials in Medicine*, 12 :865–870, 2001.
- [53] S. Karas. Coronary stents have altered treatment of coronary artery disease. <http://www.spacecoastmedicine.com/2009/05/coronary-stents-have-dramatically-altered-treatment-of-coronary-artery-disease.html>, 15/05/2014 [En ligne].
- [54] Medical expo The online medical devices exhibition. Biliary stent (nitinol) - nitinella plus. <http://www.medicaexpo.com/prod/ella-cs/biliary-stents-nitinol-78568-489968.html>, 15/05/2014 [En ligne].
- [55] M. Niinomi. Recent metallic materials for biomedical applications. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 33A :477–486, 2002.
- [56] G. Mani, M. D. D. Feldman, D. Patel, and C. M. Agrawal. Coronary stents : a materials perspective. *Biomaterials*, 28 :1689–1710, 2007.
- [57] A. Shahryari, F. Azari, H. Vali, and S. Omanovic. The response of fibrinogen, platelets, endothelial and smooth muscle cells to an electrochemically modified SS316LS surface : towards the enhanced biocompatibility of coronary stents. *Acta Biomaterialia*, 6 :695–701, 2010.
- [58] O. F. Bertrand, R. Sipehia, R. Mongrain, J. Rodés, J. C. Tardif, L. Bilodeau, G. Côté, and M. G. Bourassa. Biocompatibility aspects of new stent technology. *Journal of the American College of Cardiology*, 32 :562–571, 1998.

- [59] M. Assad, N. Lemieux, C. H. Rivard, and L. H. Yahia. Comparative in vitro biocompatibility of nickel-titanium, pure nickel, pure titanium, and stainless steel : genotoxicity and atomic absorption evaluation. *Bio-Medical Materials and Engineering*, 9 :1–12, 1999.
- [60] M. Haïdopoulos. *Etude expérimentale d'optimisation de procédés de modifications de surface de l'acier inoxydable 316 pour application aux dispositifs endovasculaires*. Manuscrit de thèse - Université de Laval, 2005.
- [61] J-C. Lee, Y-O. Son, P. Pratheeshkumar, and X. Shi. Oxidative stress and metal carcinogenesis. *Free Radical Biology & Medicine*, 53 :742–757, 2012.
- [62] A. Kastrati, J. Mehilli, J. Dirschinger, J. Pache, K. Ulm, H. Schülen, M. Seyfarth, C. Schmitt, R. Blasini, F-J. Neumann, and A. Schönig. Restenosis after coronary placement of various stent types. *The American Journal of Cardiology*, 87 :34–39, 2001.
- [63] B. H. Strauss, P. W. Serruys, I. K. de Scheerder, J. G. Tijssen, M. E. Bertrand, J. Puel, B. Meier, U. Kaufmann, J. C. Stauffer, and a. F. Rickards. Relative risk analysis of angiographic predictors of restenosis within the coronary wallstent. *Circulation*, 84 :1636–1643, 1991.
- [64] A. Kastrati, J. Mehilli, J. Dirschinger, F. Dotzer, H. Schuhlen, F-J. Neumann, M. Fleckenstein, C. Pfaffertott, M. Seyfarth, and A. Schomig. Intracoronary stenting and angiographic results : strut thickness effect on restenosis outcome (ISAR-STEREO) trial. *Circulation*, 103 :2816–2821, 2001.
- [65] D. O. Halwani, P. G. Anderson, B. C. Brott, A. S. Anayiotos, and J. E. Lemons. Clinical device-related article surface characterization of explanted endovascular stents : evidence of in vivo corrosion. *Journal of Biomedical Materials Research B : Applied Biomaterials*, 95 :225–238, 2010.
- [66] Y. Okazaki and E. Gotoh. Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro. *Biomaterials*, 26 :11–21, 2005.
- [67] P. Marcus. *Corrosion mechanisms in theory and practice*. CRC Press, Broken Sound Parkway, 2002.
- [68] R. W. Revie and H. H. Uhlig. *Corrosion and corrosion control : an introduction to corrosion science and engineering*. Wiley, Hoboken, 2008.
- [69] D. A. Jones. *Principles and prevention of corrosion*. Prentice Hall, University of Michigan, 1996.
- [70] S. H. Ye, C. A. Johnson, J. R. Woolley, H-I. Oh, L. J. Gamble, K. Ishihara, and W. R. Wagner. Surface modification of a titanium alloy with a phospholipid polymer prepared by a plasma-induced grafting technique to improve surface thromboresistance. *Colloids and surfaces. B, Biointerfaces*, 74 :96–102, 2009.
- [71] H. Chen, M. Zhang, Ji. Yang, C. Zhao, R. Hu, Q. Chen, Y. Chang, and J. Zheng. Synthesis and characterization of antifouling poly(N-acryloylaminoethoxyethanol) with ultralow protein adsorption and cell attachment. *Langmuir*, 30 :10938–10409, 2014.
- [72] S-H. Ye, Y-S. Jang, Y-H. Yun, V. Shankarraman, J. R. Woolley, Y. Hong, L. J. Gamble, K. Ishihara, and W. R. Wagner. Surface modification of a biodegradable magnesium alloy with phosphorylcholine (PC) and sulfobetaine (SB) functional macromolecules for reduced thrombogenicity and acute corrosion resistance. *Langmuir*, 29 :8320–8327, 2013.
- [73] ArcelorMittal. Phynox - Alliage à hautes limites élastiques. *HLE/Phynox/F1*, pages 1–6, 2007.
- [74] Y. Yamada and T. Kuwabara. *Materials for springs*. Springer, Berlin, 2007.
- [75] Lamineries Mattheys SA. Phynox. *Edition 3.01 -2007/7*, pages 1–3, 2007.
- [76] C. O. Clerc, M. R. Jedwab, D. W. Mayer, P. J. Thompson, and J. S. Stinson. Assessment of wrought ASTM F1058 cobalt alloy properties for permanent surgical implants. *Journal of Biomedical Materials Research*, 38 :229–234, 1997.
- [77] G. Schaefer, W. Zylka, M. Busch, and A. Melzer. Wireless application of an intravascular resonator within the Vena Cava for MRI. *International Congress Series*, 1230 :1094–1099, 2001.
- [78] L. Sarikcioglu, N. Demir, and A. Demirtop. A standardized method to create optic nerve crush : Yasargil aneurysm clip. *Experimental Eye Research*, 84 :373–377, 2007.
- [79] M. De Beule, S. Van Cauter, P. Mortier, D. Van Loo, R. Van Impe, P. Verdonck, and B. Verhegghe. Virtual optimization of self-expandable braided wire stents. *Medical Engineering & Physics*, 31 :448–453, 2009.
- [80] Y. Otawara, K. Ogasawara, Y. Kubo, H. Kashimura, A. Ogawa, and K. Watanabe. Mechanical and surface properties of Yasargil Phynox aneurysm clips after long-term implantation in a patient with cerebral aneurysm. *Neurosurgical Review*, 32 :193–197, 2009.

- [81] O. Kretschmar, A. Sglimbea, I. Daehnert, F. T. Riede, M. Weiss, and W. Knirsch. Interventional closure of atrial septal defects with the Solysafe Septal Occluder - preliminary results in children. *International Journal of Cardiology*, 143 :373–377, 2010.
- [82] E. Denkhaus and K. Salnikow. Nickel essentiality , toxicity , and carcinogenicity. *Critical Reviews in Oncology/Hematology*, 42 :35–56, 2002.
- [83] C-Y. Chen, Y-F. Wang, W-R. Huang, and Y-T. Huang. Nickel induces oxidative stress and genotoxicity in human lymphocytes. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 189 :153–159, 2003.
- [84] K. S. Kasprzak, F. W. Sunderman Jr., and K. Salnikow. Nickel carcinogenesis. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, 533 :67–97, 2003.
- [85] X. Lü, X. Bao, Y. Huang, Y. Qu, H. Lu, and Z. Lu. Mechanisms of cytotoxicity of nickel ions based on gene expression profiles. *Biomaterials*, 30 :141–148, 2009.
- [86] M. Es-Souni, H. Fischer-Brandies, and M. Es-Souni. On the in vitro biocompatibility of Elgiloy, a Co-based alloy, compared to two titanium alloys. *Journal of Orofacial Orthopedics*, 64 :16–26, 2003.
- [87] N. Cuvelier. *Fonctionnalisation de la surface du Phynox par l'acide 11-phosphoundecanoïque et greffage d'oligomères d'éthylène glycol en vue de son utilisation dans les implants cardiovasculaires*. Mémoire de Master - Université de Namur, 2009.
- [88] G. Mani, M. D. Feldman, S. Oh, and C. M. Agrawal. Surface modification of cobalt–chromium–tungsten–nickel alloy using octadecyltrichlorosilanes. *Applied Surface Science*, 255 :5961–5970, 2009.
- [89] S. Devillers, N. Cuvelier, J. Delhalle, and Z. Mekhalif. Grafting PEG fragments on Phynox substrates modified with 11-phosphoundecanoic acid. *Journal of The Electrochemical Society*, 156 :P177–P184, 2009.
- [90] S. Devillers, L. Lanners, J. Delhalle, and Z. Mekhalif. Grafting of bifunctional phosphonic and carboxylic acids on Phynox : impact of induction heating. *Applied Surface Science*, 257 :6252–6262, 2011.
- [91] G. K. Jennings, J. C. Munro, T-H. Yong, and P. E. Laibinis. Effect of chain length on the protection of copper by n-alkanethiols. *Langmuir*, 14 :6130–6139, 1998.
- [92] M. H. Schoenfish and J. E. Pemberton. Air stability of alkanethiol self-assembled monolayers on silver and gold surfaces. *Journal of the American Chemical Society*, 120 :4502–4513, 1998.
- [93] F. P. Zamborini and R. M. Crooks. Corrosion passivation of gold by n-alkanethiol self-assembled monolayers : effect of chain length and end group. *Langmuir*, 14 :3279–3286, 1998.
- [94] H. Fukushima, S. Seki, T. Nishikawa, H. Takiguchi, K. Tamada, K. Abe, R. Colorado, M. Graupe, O. E. Shmakova, and T. R. Lee. Microstructure, wettability, and thermal stability of semifluorinated self-assembled monolayers (SAMs) on gold. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104 :7417–7423, 2000.
- [95] Z. Mekhalif, G. Fonder, D. Auguste, F. Laffineur, and J. Delhalle. Impact of the anchoring groups X ($-SH$, $-S-S-$, $-SeH$ and $-Se-Se-$) of $CF_3(CF_2)_3(CH_2)_{11}X$ molecules self-assembled on oxidised electroplated copper. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 618 :24–32, 2008.
- [96] Z. Mekhalif, G. Fonder, F. Laffineur, and J. Delhalle. Comparative assessment of n-dodecanethiol and n-dodecaneselenol monolayers on electroplated copper. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 621 :245–253, 2008.
- [97] R. G. Nuzzo and D. L. Allara. Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces. *Journal of the American Chemical Society*, 105 :4481–4483, 1983.
- [98] W. Gao, L. Dickinson, C. Grozinger, F. G. Morin, and L. Reven. Self-assembled monolayers of alkylphosphonic acids on metal oxides. *Langmuir*, 12 :6429–6435, 1996.
- [99] A. Raman, M. Dubey, I. Gouzman, and E. S. Gawalt. Formation of self-assembled monolayers of alkylphosphonic acid on the native oxide surface of SS316L. *Langmuir*, 22 :6469–6472, 2006.
- [100] A. S. Rad, M. Jahanshahi, M. Ardjmand, and A-A. Safekordi. A new electrochemical biosensor for hydrogen peroxide using HRP/AgNPs/cysteamine/p-ABSA/GCE self-assembly modified electrode. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 29 :1766–1770, 2012.
- [101] R. Helmy and A. Y. Fadeev. Self-assembled monolayers supported on TiO_2 : comparison of $C_{18}H_{37}SiX_3$ ($X = H, Cl, OCH_3$), $C_{18}H_{37}Si(CH_3)_2Cl$, and $C_{18}H_{37}PO(OH)_2$. *Langmuir*, 18 :8924–8928, 2002.
- [102] E. S. Gawalt, M. J. Avaltroni, M. P. Danahy, B. M. Silverman, E. L. Hanson, K. S. Midwood, J. E. Schwarzbauer, and J. Schwartz. Bonding organics to Ti alloys : facilitating human osteoblast attachment and spreading on surgical implant materials. *Langmuir*, 19 :200–204, 2003.

- [103] C. E. D. Chidsey and D. N. Loiacono. Chemical functionality in self-assembled monolayers : structural and electrochemical properties. *Langmuir*, 6 :682–691, 1990.
- [104] C. A. Alves and M. D. Porter. Atomic force microscopic characterization of a fluorinated alkanethiolate monolayer at gold and correlations to electrochemical and infrared reflection spectroscopic structural descriptions. *Langmuir*, 9 :3507–3512, 1993.
- [105] E. S. Gawalt, G. Lu, S. L. Bernasek, and J. Schwartz. Enhanced bonding of alkanephosphonic acids to oxidized titanium using surface-bound alkoxyzirconium complex interfaces. *Langmuir*, 15 :8929–8933, 1999.
- [106] I. Gouzman, M. Dubey, M. D. Carolus, J. Schwartz, and S. L. Bernasek. Monolayer vs. multilayer self-assembled alkylphosphonate films : X-ray photoelectron spectroscopy studies. *Surface Science*, 600 :773–781, 2006.
- [107] S. Marcinko and A. Y. Fadeev. Hydrolytic stability of organic monolayers supported on TiO_2 and ZrO_2 . *Langmuir*, 20 :2270–2273, 2004.
- [108] P. H. Mutin, G. Guerrero, and A. Vioux. Hybrid materials from organophosphorus coupling molecules. *Journal of Materials Chemistry*, 15 :3761–3768, 2005.
- [109] R. Quiñones and E. S. Gawalt. Study of the formation of self-assembled monolayers on Nitinol. *Langmuir*, 23 :10123–10130, 2007.
- [110] I. Minet, J. Delhalle, L. Hevesi, and Z. Mekhalif. Surface-initiated ATRP of PMMA, PS and diblock PS-b-PMMA copolymers from stainless steel modified by 11-(2-bromoisobutyrate)undecyl-1-phosphonic acid. *Journal of Colloid and Interface Science*, 332 :317–326, 2009.
- [111] A. Raman, R. Quiñones, L. Barriger, R. Eastman, A. Parsi, and E. S. Gawalt. Understanding organic film behavior on alloy and metal oxides. *Langmuir*, 26 :1747–1754, 2010.
- [112] J. G. Van Alsten. Self-assembled monolayers on engineering metals : structure, derivatization, and utility. *Langmuir*, 15 :7605–7614, 1999.
- [113] B. M. Silverman, K. A. Wieghaus, and J. Schwartz. Comparative properties of siloxane vs phosphonate monolayers on a key titanium alloy. *Langmuir*, 21 :225–228, 2005.
- [114] G. Fonder, J. Delhalle, M. Essahli, B. Ameduri, and Z. Mekhalif. Anchoring of sulfur-containing alkylphosphonic and semifluorinated alkylphosphonic molecules on a polycrystalline aluminum substrate. *Surface and Interface Analysis*, 40 :85–96, 2008.
- [115] G. P. Holland, R. Sharma, J. O. Agola, S. Amin, V. C. Solomon, P. Singh, D. A. Buttry, and J. L. Yarger. NMR characterization of phosphonic acid capped SnO_2 nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 19 :2519–2526, 2007.
- [116] C. Yee, G. Katabi, U. Ulman, T. Prozorov, H. White, A. King, M. Rafailovich, J. Sokolov, and A. Gedanken. Self-assembled monolayers of alkanesulfonic and -phosphonic acids on amorphous iron oxide nanoparticles. *Langmuir*, 15 :7111–7115, 1999.
- [117] B. O. Acton, G. G. Ting, P. J. Shamberger, F. S. Ohuchi, H. Ma, and A. K-Y. Jen. Dielectric surface-controlled low-voltage organic transistors via n-alkyl phosphonic acid self-assembled monolayers on high-k metal oxide. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2 :511–20, 2010.
- [118] B. Vercelli, G. Zotti, G. Schiavon, S. Zecchin, and A. Berlin. Adsorption of hexylferrocene phosphonic acid on indium-tin oxide electrodes. Evidence of strong interchain interactions in ferrocene self-assembled monolayers. *Langmuir*, 19 :9351–9356, 2003.
- [119] M. D. Losego, J. T. Guske, A. Efremenko, J-P. Maria, and S. Franzen. Characterizing the molecular order of phosphonic acid self-assembled monolayers on indium tin oxide surfaces. *Langmuir*, 27 :11883–11888, 2011.
- [120] R. Quiñones, A. Raman, and E. Gawalt. Functionalization of nickel oxide using alkylphosphonic acid self-assembled monolayers. *Thin Solid Films*, 516 :8774–8781, 2008.
- [121] S. Devillers, J-F. Lemineur, V. S. Dilimon, B. Barthélémy, J. Delhalle, and Z. Mekhalif. Polyelectrolyte multilayer deposition on nickel modified with self-assembled monolayers of organophosphonic acids for biomaterials : electrochemical and spectroscopic evaluation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 :19252–19261, 2012.
- [122] A. Maho, F. Kanoufi, C. Combellas, J. Delhalle, and Z. Mekhalif. Electrochemical investigation of Nitinol/tantalum hybrid surfaces modified by alkylphosphonic self-assembled monolayers. *Electrochimica Acta*, 116 :78–88, 2014.
- [123] B. Barthélémy, S. Devillers, G. Fonder, J. Delhalle, and Z. Mekhalif. Chitosan and alginate layer-by-layer assembly on Phynox (Co-Cr alloy) surface modified by alkylcarboxylic ammoniumphosphonate derivatives. *Journal of the Electrochemical Society*, 160 :H820–H828, 2013.

- [124] B. Barthélémy, F. Kanoufi, C. Combellas, J. Delhalle, and Z. Mekhalif. Phynox improved corrosion resistance with MPC initiated from mixed monolayers of phosphonic acids. *Journal of The Electrochemical Society*, 161 :C1–C6, 2014.
- [125] E. L. Hanson, J. Schwartz, B. Nickel, N. Koch, and M. F. Danisman. Bonding self-assembled, compact organophosphonate monolayers to the native oxide surface of silicon. *Journal of the American Chemical Society*, 125 :16074–16080, 2003.
- [126] E. S. Gawalt, M. J. Avaltroni, N. Koch, and J. Schwartz. Self-assembly and bonding of alkanephosphonic acids on the native oxide surface of titanium. *Langmuir*, 17 :5736–5738, 2001.
- [127] N. Adden, L. J. Gamble, D. G. Castner, A. Hoffmann, G. Gross, and H. Menzel. Phosphonic acid monolayers for binding of bioactive molecules to titanium surfaces. *Langmuir*, 22 :8197–8204, 2006.
- [128] C. Arnould, J. Delhalle, and Z. Mekhalif. Multifunctional hybrid coating on titanium towards hydroxyapatite growth : Electrodeposition of tantalum and its molecular functionalization with organophosphonic acids films. *Electrochimica Acta*, 53 :5632–5638, 2008.
- [129] C. Arnould, C. Volcke, C. Lamarque, P. A. Thiry, J. Delhalle, and Z. Mekhalif. Titanium modified with layer-by-layer sol-gel tantalum oxide and an organodiphosphonic acid : a coating for hydroxyapatite growth. *Journal of Colloid and Interface Science*, 336 :497–503, 2009.
- [130] B. Barthélémy, S. Devillers, I. Minet, J. Delhalle, and Z. Mekhalif. Induction heating for surface triggering styrene polymerization on titanium modified with ATRP initiator. *Journal of Colloid and Interface Science*, 354 :873–879, 2011.
- [131] A. Maho, S. Linden, C. Arnould, S. Detriche, J. Delhalle, and Z. Mekhalif. Tantalum oxide/carbon nanotubes composite coatings on titanium, and their functionalization with organophosphonic molecular films : a high quality scaffold for hydroxyapatite growth. *Journal of Colloid and Interface Science*, 371 :150–158, 2012.
- [132] C. L. Perkins. Molecular anchors for self-assembled monolayers on ZnO : a direct comparison of the thiol and phosphonic acid moieties. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 :18276–18286, 2009.
- [133] J-S. Wang and K. Matyjaszewski. Controlled/"living" radical polymerization. Halogen atom transfer radical polymerization promoted by a Cu(I)/Cu(II) redox process. *Macromolecules*, 28 :7901–7910, 1995.
- [134] J-S. Wang and K. Matyjaszewski. Controlled/"living" radical polymerization. Atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 117 :5614–5615, 1995.
- [135] M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, and T. Higashimuras. Polymerization of methyl methacrylate with the carbon tetrachloride/dichlorotris-(triphenylphosphine)ruthenium(II)/methylaluminium bis(2,6-di-tert-butylphenoxide) initiating system : possibility of living radical polymerization. *Macromolecules*, 28 :1721–1723, 1995.
- [136] K. Matyjaszewski. Controlled radical polymerization. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 1 :769–776, 1996.
- [137] K. L. Robinson, M. A. Khan, M. V. de Paz Banez, and S. P. Armes. Controlled polymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate by ATRP at ambient temperature. *Macromolecules*, pages 3155–3158, 2001.
- [138] M. Kamigaito, T. Ando, and M. Sawamoto. Metal-catalyzed living radical polymerization. *Chemical Reviews*, 101 :3689–3746, 2001.
- [139] W. A. Braunecker and K. Matyjaszewski. Controlled/living radical polymerization : features, developments, and perspectives. *Progress in Polymer Science*, 32 :93–146, 2007.
- [140] A. Stocco, K. Tauer, S. Pispas, and R. Sigel. Dynamics of amphiphilic diblock copolymers at the air-water interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 355 :172–178, 2011.
- [141] A. Olivier, F. Meyer, J-M. Raquez, P. Damman, and P. Dubois. Surface-initiated controlled polymerization as a convenient method for designing functional polymer brushes : from self-assembled monolayers to patterned surfaces. *Progress in Polymer Science*, 37 :157–181, 2012.
- [142] D. J. Siegwart, J. K. Oh, and K. Matyjaszewski. ATRP in the design of functional materials for biomedical applications. *Progress in Polymer Science*, 37 :18–37, 2012.
- [143] S. Maheux. (Co)polymérisation par ATRP initiée à la surface du méthacrylate de 2-hydroxyéthyle et du phosphorylcholine de méthacryloyoxyéthyle sur substrats de Phynox. Mémoire de Master - Université de Namur, 2012.

- [144] F. J. Xu, Q. J. Cai, E. T. Kang, and K. G. Neoh. Surface-initiated atom transfer radical polymerization from halogen-terminated $Si(111)$ ($Si - X$, $X = Cl, Br$) surfaces for the preparation of well-defined polymer-Si hybrids. *Langmuir*, 21 :3221–3225, 2005.
- [145] S. Edmondson, C-D. Vo, S. P. Armes, and G-F. Unali. Surface polymerization from planar surfaces by atom transfer radical polymerization using polyelectrolytic macroinitiators. *Macromolecules*, 40 :5271–5278, 2007.
- [146] R. Gong, S. Maclaughlin, and S. Zhu. Surface modification of active metals through atom transfer radical polymerization grafting of acrylics. *Applied Surface Science*, 254 :6802–6809, 2008.
- [147] K. Matyjaszewski, T. E. Patten, and J. Xia. Controlled/"living" radical polymerization. Kinetics of the homogeneous atom transfer radical polymerization of styrene. *Journal of the American Chemical Society*, 119 :674–680, 1997.
- [148] D. Griller and K. U. Ingold. Persistent carbon-centered radicals. *Accounts of Chemical Research*, 9 :13–19, 1976.
- [149] H. Fischer. The persistent radical effect in "living" radical polymerization. *Macromolecules*, 30 :5666–5672, 1997.
- [150] K. Matyjaszewski. Radical nature of Cu-catalyzed controlled radical polymerizations (atom transfer radical polymerization). *Macromolecules*, 31 :4710–7, 1998.
- [151] D. M. Jones, A. A. Brown, and W. T. S. Huck. Surface-initiated polymerizations in aqueous media : effect of initiator density. *Langmuir*, 18 :1265–1269, 2002.
- [152] A. K. Nanda and K. Matyjaszewski. Effect of [PMDTA]/[Cu(I)] ratio, monomer, solvent, counterion, ligand, and alkyl bromide on the activation rate constants in atom transfer radical polymerization. *Macromolecules*, 36 :1487–1493, 2003.
- [153] A. K. Nanda and K. Matyjaszewski. Effect of [bpy]/[Cu(I)] ratio, solvent, counterion, and alkyl bromides on the activation rate constants in atom transfer radical polymerization. *Macromolecules*, 36 :599–604, 2003.
- [154] G. Coullerez, E. Malmström, and M. Jonsson. Solvent effects on the redox properties of Cu complexes used as mediators in atom transfer radical polymerization. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110 :10355–10360, 2006.
- [155] K. Matyjaszewski, N. V. Tsarevsky, W. A. Braunecker, H. Dong, J. Huang, W. Jakubowski, Y. Kwak, R. Nicolay, W. Tang, and J. A. Yoon. Role of Cu^0 in Controlled/"living" radical polymerization. *Macromolecules*, 40(22) :7795–7806, 2007.
- [156] W. Tang, Y. Kwak, W. Braunecker, N. V. Tsarevsky, M. L. Coote, and K. Matyjaszewski. Understanding atom transfer radical polymerization : effect of ligand and initiator structures on the equilibrium constants. *Journal of the American Chemical Society*, 130 :10702–10713, 2008.
- [157] W. A. Braunecker, N. V. Tsarevsky, A. Gennaro, and K. Matyjaszewski. Thermodynamic components of the atom transfer radical polymerization equilibrium : quantifying solvent effects. *Macromolecules*, 42 :6348–6360, 2009.
- [158] T. E. Patten and K. Matyjaszewski. Atom-transfer radical polymerization and the synthesis of polymeric materials. *Advanced Materials*, 10 :901–915, 1998.
- [159] J. Xia and K. Matyjaszewski. Controlled /"living" radical polymerization. Atom transfer radical polymerization using multidentate amine ligands. *Macromolecules*, 30 :7697–7700, 1997.
- [160] T. Pintauer and K. Matyjaszewski. Structural aspects of copper catalyzed atom transfer radical polymerization. *Coordination Chemistry Reviews*, 249 :1155–1184, 2005.
- [161] R. Chen, S. Zhu, and S. Maclaughlin. Grafting acrylic polymers from flat nickel and copper surfaces by surface-initiated atom transfer radical polymerization. *Langmuir*, 24 :6889–6896, 2008.
- [162] O. Borozenko, C. Ou, W. G. Skene, and S. Giasson. Polystyrene-block-poly(acrylic acid) brushes grafted from silica surfaces : pH- and salt-dependent switching studies. *Polymer Chemistry*, 5 :2242–2252, 2014.
- [163] C. M. Hui, A. Dang, B. Chen, J. Yan, D. Konkolewicz, H. He, R. Ferebee, M. R. Bockstaller, and K. Matyjaszewski. Effect of thermal self-initiation on the synthesis, composition, and properties of particle brush materials. *Macromolecules*, 47 :5501–5508, 2014.
- [164] C. Slim, Y. Tran, M. M. Chehimi, N. Garraud, J-P. Roger, C. Combella, and F. Kanoufi. Microelectrochemical Patterning of Surfaces with Polymer Brushes. *Chemistry of Materials*, 20 :6677–6685, 2008.

- [165] S. Chernyy, M. Järn, K. Shimizu, A. Swerin, S. U. Pedersen, K. Daasbjerg, L. Makkonen, P. Claesson, and J. Iruthayaraj. Superhydrophilic polyelectrolyte brush layers with imparted anti-icing properties : effect of counter ions. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6 :6487–6496, 2014.
- [166] Q. Liu, A. A. Patel, and L. Liu. Superhydrophilic and underwater superoleophobic poly(sulfobetaine methacrylate)-grafted glass fiber filters for oil-water separation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6 :8996–9003, 2014.
- [167] M. Matsuguchi, K. Takaoka, and H. Kai. HCl gas adsorption/desorption properties of poly(N-isopropylacrylamide) brushes grafted onto quartz resonator for gas-sensing applications. *Sensors & Actuators B : Chemical*, 208 :106–111, 2015.
- [168] Z. Bao, M. L. Bruening, and G. L. Baker. Rapid growth of polymer brushes from immobilized initiators. *Journal of the American Chemical Society*, 128 :9056–9060, 2006.
- [169] F. Zhang, Z. L. Shi, P. H. Chua, E. T. Kang, and K. G. Neoh. Functionalization of titanium surfaces via controlled living radical polymerization : from antibacterial surface to surface for osteoblast adhesion. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46 :9077–9086, 2007.
- [170] T. Matrab, M. Save, B. Charleux, J. Pinson, E. Cabet-Deliry, A. Adenier, M. M. Chehimi, and M. Delamar. Grafting densely-packed poly(n-butyl methacrylate) chains from an iron substrate by aryl diazonium surface-initiated ATRP : XPS monitoring. *Surface Science*, 601 :2357–2366, 2007.
- [171] M. D. Rowe, B. A. G. Hammer, and S. G. Boyes. Synthesis of surface-initiated stimuli-responsive diblock copolymer brushes utilizing a combination of ATRP and RAFT polymerization techniques. *Macromolecules*, 41 :4147–4157, 2008.
- [172] B. Mouanda, E. Bassa, G. Deniau, P. Jegou, P. Viel, and S. Palacin. Comparison of two "grafting from" techniques for surface functionalization : cathodic electrografting and surface-initiated atom transfer radical polymerization. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 629 :102–109, 2009.
- [173] F. Hauquier, T. Matrab, F. Kanoufi, and C. Combella. Local direct and indirect reduction of electrografted aryl diazonium/gold surfaces for polymer brushes patterning. *Electrochimica Acta*, 54 :5127–5136, 2009.
- [174] H. Ma, J. He, X. Liu, J. Gan, G. Jin, and J. Zhou. Surface initiated polymerization from substrates of low initiator density and its applications in biosensors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2 :3223–3230, 2010.
- [175] L. Wu, Z. Guo, S. Meng, W. Zhong, Q. Du, and L. L. Chou. Synthesis of a zwitterionic silane and its application in the surface modification of silicon-based material surfaces for improved hemocompatibility. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2 :2781–2788, 2010.
- [176] N. S. Bhairamadgi, S. P. Pujari, F. A. M. Leermakers, C. J. M. van Rijn, and H. Zuilhof. Adhesion and friction properties of polymer brushes : fluoro versus non fluoro polymer brushes at varying thickness. *Langmuir*, 30 :2068–2076, 2014.
- [177] N. S. Bhairamadgi, S. P. Pujari, C. J. M. van Rijn, and H. Zuilhof. Adhesion and friction properties of fluoropolymer brushes : on the tribological inertness of fluorine. *Langmuir*, 30 :12532–12540, 2014.
- [178] C. Kang, R. M. Crockett, and N. D. Spencer. Molecular-weight determination of polymer brushes generated by SI-ATRP on flat surfaces. *Macromolecules*, 47 :269–275, 2014.
- [179] Y. Tang, R. O. Osibanjo, J. Moore, E. N. Towns, T. L. Kuhl, and D. P. Land. Impact of catalyst on the stability of initiators on Au substrate in atom transfer radical polymerization. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 215 :2060–2064, 2014.
- [180] Q. Wei, X. Pei, J. Hao, M. Cai, F. Zhou, and W. Liu. Surface modification of diamond-like carbon film with polymer brushes using a bio-inspired catechol anchor for excellent biological lubrication. *Advanced Materials Interfaces*, 1 :1–8, 2014.
- [181] F. Surman, T. Riedel, M. Bruns, N. Yu, K. Zdenka Sedlakova, and C. Rodriguez-Emmenegger. Polymer brushes interfacing blood as a route toward high performance blood contacting. *Macromolecular Bioscience*, Accepted :DOI :10.1002/mabi.201400470, 2015.
- [182] Y. Shen, S. Zhy, F. Zheng, and R. Pelton. Synthesis of methacrylate macromonomers using silica gel supported atom transfer radical polymerization. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 201 :1387–1394, 2000.
- [183] X. Fan, L. Lin, and P. B. Messersmith. Surface-initiated polymerization from TiO_2 nanoparticle surfaces through a biomimetic initiator : A new route toward polymer matrix nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 66 :1198–1204, 2006.
- [184] G. K. Raghuraman, J. Rühe, and R. Dhamodharan. Grafting of PMMA brushes on titania nanoparticulate surface via surface-initiated conventional radical and "controlled" radical polymerization (ATRP). *Journal of Nanoparticle Research*, 10 :415–427, 2008.

- [185] R. Iwata, R. Satoh, Y. Iwasaki, and K. Akiyoshi. Covalent immobilization of antibody fragments on well-defined polymer brushes via site-directed method. *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces*, 62 :288–298, 2008.
- [186] B. Yun Kim, E. L. Ratcliff, N. R. Armstrong, T. Kowalewski, and J. Pyun. Ferrocene functional polymer brushes on indium tin oxide via surface-initiated atom transfer radical polymerization. *Langmuir*, 26 :2083–2092, 2010.
- [187] S. Edmondson, N. T. Nguyen, A. L. Lewis, and S. P. Armes. Co-nonsolvency effects for surface-initiated poly(2-(methacryloyloxy)ethyl phosphorylcholine) brushes in alcohol/water mixtures. *Langmuir*, 26 :7216–7226, 2010.
- [188] N. Doubina, J. L. Jenkins, S. A. Paniagua, K. A. Mazzio, G. A. MacDonald, A. K-Y. Jen, N. R. Armstrong, S. R. Marder, and C. K. Luscombe. Surface-initiated synthesis of poly(3-methylthiophene) from indium tin oxide and its electrochemical properties. *Langmuir*, 28 :1900–1908, 2012.
- [189] E. Eyiler and K. B. Walters. Magnetic iron oxide nanoparticles grafted with poly(itaconic acid)-block-poly(N-isopropylacrylamide). *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 444 :321–325, 2014.
- [190] R. Quiñones and E. S. Gawalt. Polystyrene formation on monolayer-modified Nitinol effectively controls corrosion. *Langmuir*, 24 :10858–10864, 2008.
- [191] Y. Yao, K. Fukazawa, N. Huang, and K. Ishihara. Effects of 3,4-dihydrophenyl groups in water-soluble phospholipid polymer on stable surface modification of titanium alloy. *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces*, 88 :215–220, 2011.
- [192] P. Liu, E. Domingue, D. C. Ayers, and J. Song. Modification of Ti6Al4V substrates with well-defined zwitterionic polysulfobetaine brushes for improved surface mineralization. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6 :7141–7152, 2014.
- [193] X. Wang, J. Miao, X. Shao, C. Mao, and J. Shen. Zwitterionic hyperbranched polyester functionalized cardiovascular stent and its biocompatibility. *Journal of Colloid and Interface Science*, 420 :88–96, 2014.
- [194] M. Ejaz, S. C. Rai, K. Wang, K. Zhang, W. Zhou, and S. M. Grayson. Surface-initiated atom transfer radical polymerization of glycidyl methacrylate and styrene from boron nitride nanotubes. *Journal of Materials Chemistry C*, 2 :4073–4079, 2014.
- [195] H. Kong, C. Gao, and D. Yan. Functionalization of multiwalled carbon nanotubes by atom transfer radical polymerization and defunctionalization of the products. *Macromolecules*, 37 :4022–4030, 2004.
- [196] M. Wang, K. P. Pramoda, and S. H. Goh. Enhancement of the mechanical properties of poly(styrene-co-acrylonitrile) with poly(methyl methacrylate)-grafted multiwalled carbon nanotubes. *Polymer*, 46 :11510–11516, 2005.
- [197] F. Mammeri, J. Teyssandier, C. Darche-Dugaret, S. Debacker, E. Le, and M. M. Chehimi. Carbon nanotube–poly(methyl methacrylate) hybrid films : preparation using diazonium salt chemistry and mechanical properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, 433 :115–122, 2014.
- [198] M. Lillethorup, M. Kongsfelt, M. Ceccato, B. B. E. Jensen, B. Jørgensen, S. U. Pedersen, and K. Daasbjerg. High- versus low-quality graphene : A mechanistic investigation of electrografted diazonium-based films for growth of polymer brushes. *Small*, 10 :922–934, 2014.
- [199] Y. Huang, R. Ishige, Y. Tsujii, and K. Ohno. Synthesis of iron oxide rods coated with polymer brushes and control of their assembly in thin films. *Langmuir*, 31 :1172–1179, 2015.
- [200] R. R. Patil, S. Turgman-Cohen, D. Kiserow, and J. Genzer. Direct measurement of molecular weight and grafting density by controlled and quantitative degrafting of surface-anchored poly(methyl methacrylate). *ACS Macro Letters*, 4 :251–254, 2015.
- [201] R. R. Patil, S. Turgman-Cohen, J. Srogl, J. Genzer, and D. J. Kiserow. On-demand degrafting and the study of molecular weight and grafting density of poly(methyl methacrylate) brushes on flat silica substrates. *Langmuir*, Accepted :DOI :10.1021/la5044766, 2015.
- [202] Y. Mei, T. Wu, C. Xu, K. J. Langenbach, J. T. Elliott, B. D. Vogt, K. L. Beers, E. J. Amis, and N. R. Washburn. Tuning cell adhesion on gradient poly(2-hydroxyethyl methacrylate)-grafted surfaces. *Langmuir*, 21 :12309–12314, 2005.
- [203] S. Edmondson, C-D. Vo, S. P. Armes, G-F. Unali, and M. P. Weir. Layer-by-layer deposition of polyelectrolyte macroinitiators for enhanced initiator density in surface-initiated ATRP. *Langmuir*, 24 :7208–7215, 2008.

- [204] N. Y. Kostina, C. Rodriguez-Emmenegger, M. Houska, E. Brynda, and J. Michálek. Non-fouling hydrogels of 2-hydroxyethyl methacrylate and zwitterionic carboxybetaine (meth)acrylamides. *Biomacromolecules*, 13 :4164–4170, 2012.
- [205] C. Yoshikawa, J. Qiu, C-F. Huang, Y. Shimizu, J. Suzuki, and E. van den Bosch. Non-biofouling property of well-defined concentrated polymer brushes. *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces*, Accepted :DOI :10.1016/j.colsurfb.2015.01.026, 2015.
- [206] S. Liu and S. P. Armes. Recent advances in the synthesis of polymeric surfactants. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 6 :249–256, 2001.
- [207] T. Goda, T. Konno, M. Takai, T. Moro, and K. Ishihara. Biomimetic phosphorylcholine polymer grafting from polydimethylsiloxane surface using photo-induced polymerization. *Biomaterials*, 27 :5151–5160, 2006.
- [208] T. Goda, T. Konno, M. Takai, and K. Ishihara. Photoinduced phospholipid polymer grafting on Parylene film : advanced lubrication and antibiofouling properties. *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces*, 54 :67–73, 2007.
- [209] T. Goda, R. Matsuno, T. Konno, M. Takai, and K. Ishihara. Photografting of 2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine from polydimethylsiloxane : tunable protein repellency and lubrication property. *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces*, 63 :64–72, 2008.
- [210] S. Devillers, B. Barthélémy, I. Fery, J. Delhalle, and Z. Mekhalif. Functionalization of Nitinol surface toward a versatile platform for post-grafting chemical reactions. *Electrochimica Acta*, 56 :8129–8137, 2011.
- [211] R. G. Hess, M. and Jones, J. Kahovec, T. Kitayama, P. Kubisa, W. Mormann, R. F. T. Stepto, Tabak D., and E. S. Wilks. Terminology of polymers containing ionizable or ionic groups and of polymers containing ions (IUPAC recommendations 2006). *Pure and Applied Chemistry*, 78 :2067–2064, 2006.
- [212] N. A. Kotov. Layer-by-layer self-assembly : the contribution of hydrophobic interactions. *NanoStructured Materials*, 12 :789–796, 1999.
- [213] P. T. Hammond. Recent explorations in electrostatic multilayer thin films assembly. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 4 :430–442, 2000.
- [214] J. M. C. Lourenço, P. A. Ribeiro, A. M. Botelho do Rego, and M. Raposo. Counterions in layer-by-layer films–influence of the drying process. *Journal of Colloid and Interface Science*, 313 :26–33, 2007.
- [215] M. Elzbieciak, M. Kolasińska, S. Zapotoczny, R. Krastev, M. Nowakowska, and P. Warszyński. Nonlinear growth of multilayer films formed from weak polyelectrolytes. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 343 :89–95, 2009.
- [216] H. Mjahed. *Caractérisations physico-chimique des films multicouches de polyélectrolytes à base de polysaccharides et de polypeptides en vue d'applications dans le domaine des biomatériaux*. Manuscrit de thèse - Université de Strasbourg, 2009.
- [217] Majeti N.V Ravi Kumar. A review of chitin and chitosan applications. *Reactive and Functional Polymers*, 46 :1–27, 2000.
- [218] P. K. Dutta, J. Dutta, and V. S. Tripathi. Chitin and chitosan : chemistry, properties and applications. *Journal of Scientific & Industrial Research*, 63 :20–31, 2004.
- [219] M. Rinaudo. Chitin and chitosan : properties and applications. *Progress in Polymer Science*, 31 :603–632, 2006.
- [220] S. Zivanovic, J. Li, P. M. Davidson, and K. Kit. Physical, mechanical, and antibacterial properties of chitosan/PEO blend films. *Biomacromolecules*, 8 :1505–1510, 2007.
- [221] M. Dash, F. Chiellini, R.M. Ottenbrite, and E. Chiellini. Chitosan - A versatile semi-synthetic polymer in biomedical applications. *Progress in Polymer Science*, 36 :981–1014, 2011.
- [222] X. Wang, Y. Du, L. Fan, H. Liu, and Y. Hu. Chitosan - metal complexes as antimicrobial agent : synthesis, characterization and structure - activity study. *Polymer Bulletin*, 55 :105–113, 2005.
- [223] M. A. Garcia, A. Pinotti, and N. E. Zaritzky. Physicochemical, water vapor barrier and mechanical properties of corn starch and chitosan composite films. *Starch*, 58 :453–463, 2006.
- [224] L. Huang, M. Zhai, J. Peng, L. Xu, J. Li, and G. Wei. Synthesis of room temperature ionic liquids from carboxymethylated chitosan. *Carbohydrate Polymers*, 71 :690–693, 2008.
- [225] C. A. Custodio, C. M. Alves, R. L. Reis, and J. F. Mano. Immobilization of fibronectin in chitosan substrates improves cell adhesion and proliferation. *Journal of Tissue Engineering and Regenerative Medicine*, 4 :316–323, 2010.

- [226] N. Bhattarai, J. Gunn, and M. Zhang. Chitosan-based hydrogels for controlled, localized drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 62 :83–99, 2010.
- [227] U. M. Bhalerao, A. K. Valiveti, J. Acharya, A. K. Halve, and M. P. Kaushik. Controlled release studies of antimalarial 1, 3, 5-trisubstituted-2-pyrazolines from biocompatible chitosan–heparin layer-by-layer (LbL) self assembled thin films. *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces*, 125 :151–159, 2015.
- [228] R. Hejazi and M. Amiji. Chitosan-based gastrointestinal delivery systems. *Journal of Controlled Release*, 89 :151–65, 2003.
- [229] C. Qin, H. Li, Q. Xiao, Y. Liu, J. Zhu, and Y. Du. Water-solubility of chitosan and its antimicrobial activity. *Carbohydrate Polymers*, 63 :367–374, 2006.
- [230] S. Wee and W. R. Gombotz. Protein release from alginate matrices. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 31 :267–285, 1998.
- [231] S. N. Pawar and K. J. Edgar. Alginate derivatization : a review of chemistry, properties and applications. *Biomaterials*, 33 :3279–3305, 2012.
- [232] J-S. Yang, Y-J. Xie, and W. He. Research progress on chemical modification of alginate : a review. *Carbohydrate Polymers*, 84 :33–39, 2011.
- [233] K. Y. Lee and D. J. Mooney. Alginate : properties and biomedical applications. *Progress in Polymer Science*, 37 :106–126, 2012.
- [234] B. Arrotin. *Modification de surface du nickel par greffage électroless de sels de diazonium comme promoteur d’adhésion pour le dépôt de polyélectrolytes*. Mémoire de Master - Université de Namur, 2014.
- [235] T. G. Grant, E. R. Morris, D. A. Rees, P. J. C. Smith, and D. Thom. Biological interactions between polysaccharides and divalent cations : the egg-box model. *Febs Letters*, 32 :195–198, 1973.
- [236] M. George and T. E. Abraham. Polyionic hydrocolloids for the intestinal delivery of protein drugs : alginate and chitosan-a review. *Journal of Controlled Release*, 114 :1–14, 2006.
- [237] C. G. Gomez, M. Rinaudo, and M. A. Villar. Oxidation of sodium alginate and characterization of the oxidized derivatives. *Carbohydrate Polymers*, 67 :296–304, 2007.
- [238] I. Freeman, A. Kedem, and S. Cohen. The effect of sulfation of alginate hydrogels on the specific binding and controlled release of heparin-binding proteins. *Biomaterials*, 29 :3260–3268, 2008.
- [239] G. Sen, R. P. Singh, and S. Pal. Microwave-initiated synthesis of polyacrylamide grafted sodium alginate : synthesis and characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, 115 :63–71, 2010.
- [240] S. N. Pawar and K. J. Edgar. Alginate esters via chemoselective carboxyl group modification. *Carbohydrate Polymers*, 98 :1288–1296, 2013.
- [241] F. Vallée, C. Müller, A. Durand, S. Schimchowitsch, E. Dellacherie, C. Kelche, J. .C Cassel, and M. Leonard. Synthesis and rheological properties of hydrogels based on amphiphilic alginate-amide derivatives. *Carbohydrate Research*, 344 :223–238, 2009.
- [242] R. J. Coleman, G. Lawrie, L. K. Lambert, M. Whittaker, K. S. Jack, and L. Grø ndahl. Phosphorylation of alginate : synthesis, characterization, and evaluation of in vitro mineralization capacity. *Biomacromolecules*, 12 :889–897, 2011.
- [243] G. Decher, J. D. Hong, and J. Schmitt. Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process : III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces. *Thin Solid Films*, 210-211 :831–835, 1992.
- [244] G. Decher, M. Eckle, J. Schmitt, and B. Struth. Layer-by-layer assembled multicomposite films. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 3 :32–39, 1998.
- [245] P. Hammond. Building biomedical materials layer-by-layer. *Materials Today*, 15 :196–206, 2012.
- [246] R. M. Iost and F. N. Crespilho. Layer-by-layer self-assembly and electrochemistry : applications in biosensing and bioelectronics. *Biosensors & Bioelectronics*, 31 :1–10, 2012.
- [247] M. Eckle, G. Decher, and L. Pasteur. Tuning the performance of layer-by-layer assembled organic light emitting diodes by controlling the position of isolating clay barrier sheets. *Nano Letters*, 1 :45–49, 2001.
- [248] D. V. Andreeva, E. V. Skorb, and D. G. Shchukin. Layer-by-layer polyelectrolyte/inhibitor nanostructures for metal corrosion protection. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2 :1954–1962, 2010.

- [249] P. Chen, X. Wang, J. Pang, Y. Dong, X. Ma, and X. Hu. Drug release behaviour from drug loaded LBL multilayer on hydrogel. *Materials Technology*, 30 :159–161, 2015.
- [250] G. Decher. Fuzzy nanoassemblies : toward layered polymeric multicomposites. *Science*, 277 :1232–1237, 1997.
- [251] G. Decher and J. B. Schlenoff. *Multilayer thin films*. Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [252] T. Crouzier, T. Boudou, and C. Picart. Polysaccharide-based polyelectrolyte multilayers. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 15 :417–426, 2010.
- [253] Y. Nagaoka, S. Shiratori, and Y. Einaga. Photo-control of adhesion properties by detachment of the outermost layer in layer-by-layer assembled multilayer films of preyssler-type polyoxometalate and polyethyleneimine. *Chemistry of Materials*, 20 :4004–4010, 2008.
- [254] M. Elzbieciak, S. Zapotoczny, P. Nowak, R. Krastev, M. Nowakowska, and P. Warszyński. Influence of pH on the structure of multilayer films composed of strong and weak polyelectrolytes. *Langmuir*, 25 :3255–3259, 2009.
- [255] C. Brunot, L. Ponsonnet, C. Lagneau, P. Farge, C. Picart, and B. Grosogeat. Cytotoxicity of polyethyleneimine (PEI), precursor base layer of polyelectrolyte multilayer films. *Biomaterials*, 28 :632–640, 2007.
- [256] L. Kosbar, C. Srinivasan, A. Afzali, T. Graham, M. Copel, and L. Krusin-Elbaum. Self-assembled multilayers of transition-metal-terpyridinyl complexes ; formation, and characterization. *Langmuir*, 22 :7631–7638, 2006.
- [257] M. Craig, K. Holmberg, E. Le Ru, and P. Etchegoin. Polypeptide multilayer self-assembly studied by ellipsometry. *Journal of Drug Delivery*, 2014 :1–5, 2014.
- [258] S. Labala, P. K. Mandapalli, A. Kurumaddali, and V. V. K. Venuganti. Layer-by-layer polymer coated gold nanoparticles for topical delivery of imatinib mesylate to treat melanoma. *Molecular Pharmaceutics*, Accepted :DOI :10.1021/mp5007163, 2015.
- [259] Y. Zhang, M. A. Arugula, M. Wales, J. Wild, and A. L. Simonian. A novel layer-by-layer assembled multi-enzyme/CNT biosensor for discriminative detection between organophosphorus and non-organophosphorus pesticides. *Biosensors and Bioelectronics*, 67 :287–295, 2015.
- [260] N. Dal’Acqua, A. B. de Mattos, I. Krindges, M. P. Pereira, H. da Silva Barud, S. J. L. Ribeiro, G. C. S. Duarte, C. Radtke, L. C. Almeida, M. Giovanella, J. da Silva Crespo, and G. Machado. Characterization and application of nanostructured films containing Au and TiO₂ nanoparticles supported in bacterial cellulose. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119 :340–349, 2015.
- [261] T. Mohan, R. Kargl, K. E. Tradt, M. R. Kulterer, M. Bračić, S. Hribernik, K. Stana-Kleinschek, and V. Ribitsch. Antifouling coating of cellulose acetate thin films with polysaccharide multilayers. *Carbohydrate Polymers*, 116 :149–158, 2014.
- [262] N. Du, H. Zhang, P. Wu, J. Yu, and D. Yang. A general approach for uniform coating of a metal layer on MWCNTs via layer-by-layer assembly. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 :17387–17391, 2009.
- [263] B. Thierry, F. M. Winnik, Y. Merhi, J. Silver, and M. Tabrizian. Bioactive coatings of endovascular stents based on polyelectrolyte multilayers. *Biomacromolecules*, 4 :1564–1571, 2003.
- [264] M. Liu, X. Yue, Z. Dai, L. Xing, F. Ma, and N. Ren. Stabilized hemocompatible coating of nitinol devices based on photo-cross-linked alginate/heparin multilayer. *Langmuir*, 23 :9378–9385, 2007.
- [265] A. Jacques, S. Devillers, B. Arrotin, J. Delhalle, and Z. Mekhalif. Polyelectrolyte multilayers deposition on nitinol modified by in situ generated diazonium in gentle conditions. *Journal of the Electrochemical Society*, 161 :G55–G62, 2014.
- [266] S. Ju Yeo, H. Kang, Y. H. Kim, S. Han, and P. J. Yoo. Layer-by-layer assembly of polyelectrolyte multilayers in three-dimensional inverse opal structured templates. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4 :2107–2015, 2012.
- [267] X. Li, P. Du, and P. Liu. Layer-by-layer polyelectrolyte complex coated poly(methacrylic acid) nanogels as a drug delivery system for controlled release : structural effects. *RSC Advances*, 4 :56323–56331, 2014.
- [268] G. M. Shi, J. Zuo, S. H. Tang, S. Wei, and T. S. Chung. Layer-by-layer (LbL) polyelectrolyte membrane with Nexar™ polymer as a polyanion for pervaporation dehydration of ethanol. *Separation and Purification Technology*, 140 :13–22, 2015.
- [269] L. Wang, B. Su, C. Cheng, L. Ma, S. Li, S. Nie, and C. Zhao. Layer by layer assembly of sulfonic poly(ether sulfone) as heparin-mimicking coatings : scalable fabrication of super-hemocompatible and antibacterial membranes. *Journal of Materials Chemistry*, 3 :1391–1404, 2015.

- [270] T. Xiang, R. Wang, H. Qin, H. Xiang, B-H. Su, and C-S. Zhao. Excellent biocompatible polymeric membranes prepared via layer-by-layer self-assembly. *Journal of Applied Polymer Science*, 132 :1–10, 2015.
- [271] N. Akbay, J. R. Lakowicz, and K. Ray. Distance-dependent metal-enhanced intrinsic fluorescence of proteins using polyelectrolyte layer-by-layer assembly and aluminum nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 :10766–10773, 2012.
- [272] S-C. Huang, T. Minami, K. Naka, and Y. Chujo. Fabrication of amorphous calcium carbonate composite particles-polymer multilayer films by a layer-by-layer-method. *Polymer Composites*, 36 :330–335, 2015.
- [273] B. Park, W. Lee, E. Lee, S. H. Min, and B-S. Kim. Highly tunable interfacial adhesion of glass fiber by hybrid multilayers of graphene oxide and aramid nanofiber. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7 :3329–3334, 2015.
- [274] R. Sydam, M. Deepa, S. M. Shivaprasad, and A. K. Srivastava. A WO₃-poly(butyl viologen) layer-by-layer film/ruthenium purple film based electrochromic device switching by 1 volt application. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 132 :148–161, 2015.
- [275] J. Pinson. *Aryl diazonium salt*. Wiley-VCH, Weinheim, 2012.
- [276] P. Grieffs. Vorläufige notiz über die einwirkung von salpetriger säure auf amidinitro- und aminitrophenylsäure. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 106 :123–125, 1858.
- [277] J. Clayden, N. Greeves, and S. Warren. *Organic chemistry*. Oxford University Press, Oxford, 2001.
- [278] S. Baranton and D. Bélanger. Electrochemical derivatization of carbon surface by reduction of in situ generated diazonium cations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109 :24401–24410, 2005.
- [279] S. Baranton and D. Bélanger. In situ generation of diazonium cations in organic electrolyte for electrochemical modification of electrode surface. *Electrochimica Acta*, 53 :6961–6967, 2008.
- [280] A. Jacques, S. Devillers, J. Delhalle, and Z. Mekhalif. Electrografting of in situ generated pyrrole derivative diazonium salt for the surface modification of nickel. *Electrochimica Acta*, 109 :781–789, 2013.
- [281] R. Pazo-Llorente, C. Bravo-Diaz, and E. Gonzalez-Romero. pH Effects on ethanolysis of some arenediazonium ions : evidence for homolytic dediazonation proceeding through formation of transient diazo ethers. *European Journal of Organic Chemistry*, 2004 :3221–3226, 2004.
- [282] A. Mesnage, X. Lefèvre, P. Jégou, G. Deniau, and S. Palacin. Spontaneous grafting of diazonium salts : chemical mechanism on metallic surfaces. *Langmuir*, 28 :11767–11778, 2012.
- [283] F. I. Podvorica, F. Kanoufi, J. Pinson, and C. Combellas. Spontaneous grafting of diazoates on metals. *Electrochimica Acta*, 54 :2164–2170, 2009.
- [284] S. Mahouche-Chergui, S. Gam-Derouich, C. Mangeney, and M. M. Chehimi. Aryl diazonium salts : a new class of coupling agents for bonding polymers, biomacromolecules and nanoparticles to surfaces. *Chemical Society Reviews*, 40 :4143–4166, 2011.
- [285] M-C. Bernard, A. Chausse, E. Cabet-deliry, M. M. Chehimi, J. Pinson, F. Podvorica, and C. Vautrin-UI. Organic layers bonded to industrial, coinag , and noble metals through electrochemical reduction of aryldiazonium salts. *Chemistry of Materials*, 15 :3450–3462, 2003.
- [286] A. Laforgue, T. Addou, and D. Bélanger. Characterization of the deposition of organic molecules at the surface of gold by the electrochemical reduction of aryldiazonium cations. *Langmuir*, 21 :6855–6865, 2005.
- [287] S. Griveau, D. Mercier, C. Vautrinul, and A. Chausse. Electrochemical grafting by reduction of 4-aminoethylbenzenediazonium salt : Application to the immobilization of (bio)molecules. *Electrochemistry Communications*, 9 :2768–2773, 2007.
- [288] A. Benedetto, M. Balog, P. Viel, F. Le Derf, M. Sallé, and S. Palacin. Electro-reduction of diazonium salts on gold : Why do we observe multi-peaks? *Electrochimica Acta*, 53 :7117–7122, 2008.
- [289] S. Mahouche, N. Mekni, L. Abbassi, P. Lang, C. Perruchot, M. Jouini, F. Mammeri, M. Turmine, H. B. Romdhane, and M. M. Chehimi. Tandem diazonium salt electroreduction and click chemistry as a novel, efficient route for grafting macromolecules to gold surface. *Surface Science*, 603 :3205–3211, 2009.
- [290] S. Griveau, S. Aroua, D. Bediwy, R. Cornut, C. Lefrou, and F. Bedioui. Spontaneous adsorbed layers of 4-nitrobenzenediazonium salt on gold and glassy carbon : Local characterization by SECM and electron-transfer kinetics evaluation. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 647 :93–96, 2010.
- [291] I. Bakas, Z. Salmi, S. Gam-derouich, M. Jouini, S. Lépinay, B. Carbonnier, A. Khelifi, R. Kalfat, F. Geneste, Y. Yagci, and M. M. Chehimi. Molecularly imprinted polymeric sensings layers grafted from aryl diazonium-modified surfaces for electroanalytical applications. A mini review. *Surface and Interface Analysis*, pages 1014–1020, 2014.

- [292] S. Munteanu, N. Garraud, J. P. Roger, F. Amiot, J. Shi, Y. Chen, C. Combellas, and F. Kanoufi. In situ, real time monitoring of surface transformation : ellipsometric microscopy imaging of electrografting at micro-structured gold surfaces. *Analytical Chemistry*, 85 :1965–1971, 2013.
- [293] M. Torrens, M. Ortiz, A. P. F. Turner, V. Beni, and C. K. O. Sullivan. Controlled Zn-mediated grafting of thin layers of bipodal diazonium salt on gold and carbon substrates. *Chemistry - A European Journal*, 21 :671–681, 2015.
- [294] Qi. Zou, L. L. Kegel, and K. S. Booksh. Electrografted diazonium salt layers for antifouling on the surface of surface plasmon resonance biosensors. *Analytical Chemistry*, Accepted :DOI :10.1021/ac504513a, 2015.
- [295] O. D. Benjamin, M. Weissmann, and D. Bélanger. Electrochemical modification of carbon electrode with benzylphosphonic groups. *Electrochimica Acta*, 122 :210–217, 2014.
- [296] G. Chamoulaud and D. Belanger. Spontaneous derivatization of a copper electrode with in situ generated diazonium cations in aprotic and aqueous media. *Journal of Physical Chemistry C*, 111 :7501–7507, 2007.
- [297] S. Y. Chang, C. C. Wan, and Y. Y. Wang. Selectivity enhancement of electroless Co deposition for Cu capping process via spontaneous diazonium ion reduction. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 10 :D43–D46, 2007.
- [298] A. Chausse, M. M. Chehimi, N. Karsi, J. Pinson, F. Podvorica, and C. Vautrin-UI. The electrochemical reduction of diazonium salts on iron electrodes. The formation of covalently bonded organic layers and their effect on corrosion. *Chemistry of Materials*, 14 :392–400, 2002.
- [299] K. Boukema, M. M. Chehimi, J. Pinson, and C. Blomfield. X-ray photoelectron spectroscopy evidence for the covalent bond between an iron surface and aryl groups attached by the electrochemical reduction of diazonium salts. *Langmuir*, 19 :6333–6335, 2003.
- [300] W. Ma, X. Lv, D. Han, F. Li, X. Dong, and L. Niu. Decoration of electro-reduced graphene oxide with uniform gold nanoparticles based on in situ diazonium chemistry and their application in methanol oxidation. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 690 :111–116, 2013.
- [301] N. T. Darwish, Y. Alias, and S. M. Khor. Indium tin oxide with zwitterionic interfacial design for biosensing applications in complex matrices. *Applied Surface Science*, 325 :91–99, 2015.
- [302] S. Samanta, I. Bakas, A. Singh, D. K. Aswal, and M. M. Chehimi. In situ diazonium-modified flexible ITO-coated PEN substrates for the deposition of adherent silver-polypyrrole nanocomposite films. *Langmuir*, 30 :9397–9406, 2014.
- [303] J. L. Bahr, J. Yang, D. V. Kosynkin, M. J. Bronikowski, R. E. Smalley, and J. M. Tour. Functionalization of carbon nanotubes by electrochemical reduction of aryl diazonium salts : a bucky paper electrode. *Journal of the American Chemical Society*, 123 :6536–6542, 2001.
- [304] J. L. Bahr and J. M. Tour. Highly functionalized carbon nanotubes using in situ generated diazonium compounds. *Chemistry of Materials*, 13 :3823–3824, 2001.
- [305] O. Bravot, T. Garcia-Mendiola, M. Revenga-Parra, F. Pariente, and E. Lorenzo. Diazonium salt click chemistry based multiwall carbon nanotube electrocatalytic platforms. *Sensors & Actuators B : Chemical*, Accepted :DOI :10.1016/j.snb.2015.01.076, 2015.
- [306] A. Mekki, S. Samanta, A. Singh, Z. Salmi, R. Mahmoud, M. M. Chehimi, and D. K. Aswal. Core/shell, protuberance-free multiwalled carbon nanotube/polyaniline nanocomposites via interfacial chemistry of aryl diazonium salts. *Journal of Colloid and Interface Science*, 418 :185–192, 2014.
- [307] A. Adenier, E. Cabet-deliry, A. Chausse, S. Griveau, F. Mercier, J. Pinson, and C. Vautrin-UI. Grafting of nitrophenyl groups on carbon and metallic surfaces without electrochemical induction. *Chemistry of Materials*, 17 :491–501, 2005.
- [308] A. Adenier, N. Barré, E. Cabet-Deliry, A. Chaussé, S. Griveau, F. Mercier, J. Pinson, and C. Vautrin-UI. Study of the spontaneous formation of organic layers on carbon and metal surfaces from diazonium salts. *Surface Science*, 600 :4801–4812, 2006.
- [309] M. Kullapere and K. Tammeveski. Oxygen electroreduction on anthraquinone-modified nickel electrodes in alkaline solution. *Electrochemistry Communications*, 9 :1196–1201, 2007.
- [310] M. Kullapere, L. Matisen, A. Saar, V. Sammelselg, and K. Tammeveski. Electrochemical behaviour of nickel electrodes modified with nitrophenyl groups. *Electrochemistry Communications*, 9 :2412–2417, 2007.
- [311] M. M. Chehimi, A. Lamouri, M. Picot, and J. Pinson. Surface modification of polymers by reduction of diazonium salts : polymethylmethacrylate as an example. *Journal of Materials Chemistry C*, 2 :356–363, 2014.

- [312] P. Allongue, C. Henry de Villeneuve, G. Cherouvrier, R. Cortès, and M-C. Bernard. Phenyl layers on H-Si(111) by electrochemical reduction of diazonium salts : monolayer versus multilayer formation. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 550-551 :161–174, 2003.
- [313] D. Quinton, A. Galtayries, F. Prima, and S. Griveau. Functionalization of titanium surfaces with a simple electrochemical strategy. *Surface and Coatings Technology*, 206 :2302–2307, 2012.
- [314] L. F. Zemljič, T. Tkavc, A. Vesel, and O. Šauperl. Chitosan coatings onto polyethylene terephthalate for the development of potential active packaging material. *Applied Surface Science*, 265 :697–703, 2013.
- [315] K. M. Kruszewski, E. R. Renk, and E. S. Gawalt. Self-assembly of organic acid molecules on the metal oxide surface of a cupronickel alloy. *Thin Solid Films*, 520 :4326–4331, 2012.
- [316] C. Y. Lin, M. L. Coote, A. Gennaro, and K. Matyjaszewski. Ab initio evaluation of the thermodynamic and electrochemical properties of alkyl halides and radicals and polymerization. *Journal of the American Chemical Society*, 130 :12762–12774, 2008.
- [317] K. Ishihara, Y. Goto, M. Takai, R. Matsuno, Y. Inoue, and T. Konno. Novel polymer biomaterials and interfaces inspired from cell membrane functions. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1810 :268–275, 2011.
- [318] F. Sinapi, S. Julien, D. Auguste, L. Hevesi, J. Delhalle, and Z. Mekhalif. Monolayers and mixed-layers on copper towards corrosion protection. *Electrochimica Acta*, 53 :4228–4238, 2008.
- [319] T. Qian, Y. Li, Y. Wu, B. Zheng, and H. Ma. Superhydrophobic poly(dimethylsiloxane) via surface-initiated polymerization with ultralow initiator density. *Macromolecules*, 41 :6641–6645, 2008.
- [320] J. D. Bumgardner, R. Wiser, S. H. Elder, R. Jouett, Y. Yang, and J. L. Ong. Contact angle, protein adsorption and osteoblast precursor cell attachment to chitosan coatings bonded to titanium. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 14 :1401–1409, 2003.
- [321] T. W. Chen, S. J. Chang, G. C-C. Niu, Y. T. Hsu, and S. M. Kuo. Alginate-coated chitosan membrane for guided tissue regeneration. *Journal of Applied Polymer Science*, 102 :4528–4534, 2006.
- [322] M. G. Carneiro-da Cunha, M. A. Cerqueira, B. W. S. Souza, Sandra Carvalho, M. A. C. Quintas, J. A. Teixeira, and A. A. Vicente. Physical and thermal properties of a chitosan/alginate nanolayered PET film. *Carbohydrate Polymers*, 82 :153–159, 2010.
- [323] C-H. Gu, J-J. Wang, Y. Yu, H. Sun, N. Shuai, and B. Wei. Biodegradable multilayer barrier films based on alginate/polyethyleneimine and biaxially oriented poly(lactic acid). *Carbohydrate Polymers*, 92 :1579–1585, 2013.
- [324] A. L. Hillberg, K. Kathirgamanathan, J. B. B. Lam, L. Y. Law, O. Garkavenko, and R. B. Elliott. Improving alginate-poly-L-ornithine-alginate capsule biocompatibility through genipin crosslinking. *Journal of Biomedical Materials Research. Part B, Applied Biomaterials*, 101 :258–268, 2013.
- [325] F. Bernoux, J-P. Piel, B. Castellon, C. Defranoux, J-H. Lecat, P. Bother, and J-L. Stehlé. Ellipsométrie - théorie. *Techniques de l'Ingénieur*, pages 1–11, 2003.
- [326] PerkinElmer. FT-IR spectroscopy attenuated total reflectance (ATR). *Technical Note*, pages 1–5, 2005.
- [327] C. M. A. Brett and A. M. O. Brett. *Electrochemistry : principles, methods, and applications*. Oxford University Press, Oxford, 1993.

